

LUGI FIORANI

DIAGRAMMI DI STATO

PER CHIMICA GENERALE 1° e II°

EDIZIONI UNIVERSITARIE

Corso Gastaldi, 39 - 1 - Telefono 36.07.63

GENOVA

LUIGI FIORANI

DIAGRAMMI DI STATO

PER CHIMICA GENERALE I° e II°

EDIZIONI UNIVERSITARIE
Corso Gastaldi, 39 - 1 - Telefono 36.07.63
GENOVA

DIAGRAMMI DI STATO

Regola delle fasi o di GIBBS

La regola delle fasi si applica agli equilibri dei sistemi eterogenei. Eterogenei sono quei sistemi in cui si possono separare mediante superficie parti diverse tra loro ma omogenee in se stesse dette fasi.

Le fasi hanno in ogni loro punto uguale composizione chimica e le stesse proprietà fisiche.

La fase gassosa è una sola essendo i gas miscibili in tutti i rapporti. Le fasi liquide possono essere una o più, a seconda che i liquidi siano completamente o non completamente miscibili. Le fasi solide in generale non hanno limite di numero essendo difficilmente due o più solidi perfettamente miscibili in tutti i rapporti.

Nella relazione dell'equilibrio eterogeneo interviene oltre al numero delle fasi anche quello dei componenti indipendenti, ossia di quelle sostanze che nel minor numero possibile, si può immaginare, formino diverse fasi; risulta quindi evidente che il numero dei componenti indipendenti in un generico sistema possono essere più di uno.

Grado di libertà o di varianza

I gradi di libertà di un sistema sono quelle variabili fisiche (pressione, temperatura, composizione delle fasi, ecc.) che è necessario fissare affinché il sistema sia univocamente determinato.

La regola delle fasi risulta quindi da queste considerazioni la legge di equilibrio di un sistema eterogeneo ed è data dalla relazione :

$$V = n - x + 2 \quad (1)$$

V = grado di varianza

x = numero delle fasi del sistema

n = numero dei componenti indipendenti

2 = in relazione alle variabili pressione e temperatura. Se $V=0$ il sistema è invariante per cui si può realizzare un equilibrio chimico del sistema eterogeneo solamente per una determinata temperatura, una determinata pressione, e una determinata concentrazione dei componenti indipendenti tutto ciò deve essere determinato univocamente perchè permanga l'equilibrio.

Dalla relazione (I) essendo $V = 0$ sarà:

$$x = n + 2 \qquad n = x - 2$$

$V = 1$ il sistema dicesi univariante e l'equilibrio eterogeneo è completo potendosi fissare ad arbitrio una variabile affinchè sussista l'equilibrio. Le altre variabili restano con ciò univocamente determinate, cioè per ogni stato di una variabile esiste un ben determinato stato delle altre per cui sussiste l'equilibrio del sistema. Dalla relazione (I) essendo:

$$V = 1 \text{ sarà : } x = n + 1 \qquad n = x - 1$$

$V = 2$ 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 determinate; cioè dato lo stato di due variabili esiste uno stato delle rimanenti per cui sussiste l'equilibrio del sistema.

Dalla relazione (I) essendo: $V = 2$ sarà $x = n$.

In pratica ciò che interessa sapere è a che pressione si trova il punto di triplo, infatti abbassando la pressione o la temperatura si può passare dallo stato solido a quello gassoso senza attraversare la fase liquida. Per la maggior parte delle sostanze il punto triplo viene a trovarsi al di sotto della pressione atmosferica.

SISTEMI CONDENSATI

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, nel nostro caso la pressione atmosferica: per cui la regola delle fasi diventa:

$$V = n - x + 1$$

Curve di raffreddamento

Le curve di raffreddamento sono in genere il punto di partenza per la costruzione dei diagrammi di stato e analogamente alle curve di solubilità vengono tenute per punti mediante valori dati dall'analisi termica.

Dette curve non sono che il diagramma che si ottiene riportando in ascisse i tempi di osservazione e in ordinate le corrispondenti temperature lette.

Poichè le curve sono tanto più inclinate, quanto maggiore è la velocità di raffreddamento, in genere queste curve tendono ad appiattirsi, cioè ad essere parallele all'asse dell'ascisse, in quanto si verifica generalmente una diminuzione della velocità di raffreddamento.

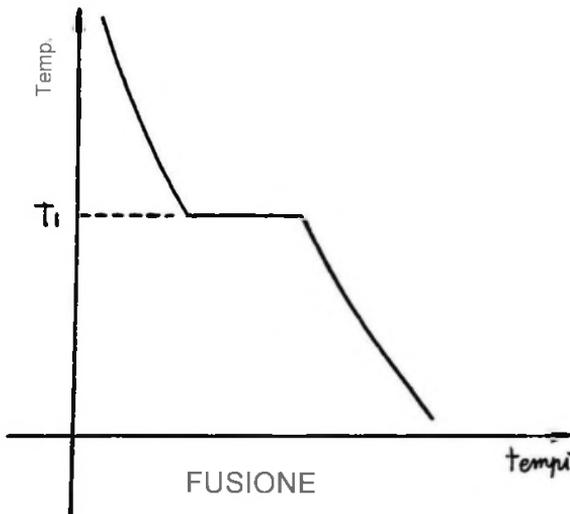
Curva di raffreddamento di una massa fusa ad un solo componente.

Inizialmente si ha un ramo di curva molto inclinato in corrispondenza alla grande velocità di raffreddamento. Quando la temperatura, che inizialmente decresce col tempo raggiunge il valore T , che costituisce il punto di fusione o di solidificazione del componente, si ha un ar

resto nel raffreddamento e la temperatura rimane costante per un certo intervallo di tempo a cui corrisponde un tratto orizzontale indi la curva riprende a decrescere. Durante questo arresto di tempo a partire dall'istante iniziale si separa il componente considerato per cristallizzazione dalla massa fusa che al termine di detto intervallo risulta tutta solidificata.

L'ultimo tratto di curva ha un aspetto analogo al primo, ma tende però sempre più ad appiattirsi in corrispondenza della diminuzione della velocità di raffreddamento.

Occorre osservare che la curva di raffreddamento per un solo componente può presentare più di un arresto in corrispondenza delle particolari circostanze in cui l'elemento considerato cristallizza, potendo questo presentare diverse forme cristalline più o meno stabili a seconda della temperatura.



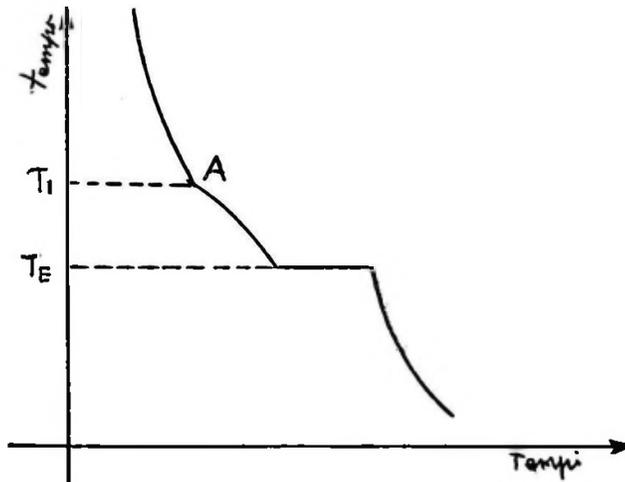
POLIMORFISMO

Se l'elemento poi non cristallizza, cioè è amorfo, la curva non presenta nessun arresto o tratto orizzontale, bensì un semplice punto di flesso.

Si può verificare il fenomeno del sopraraffreddamento o sopraffusione quando il ramo iniziale della curva discende al di sotto della temperatura di solidificazione senza che la massa solidifichi, per cui basta a questo punto aggiungere un cristallino della sostanza alla massa fusa perchè la temperatura risalga al punto di solidificazione, con emissione di calore, e solidifichi tutto a temperatura costante.

Curva di raffreddamento di una massa fusa costituita da due componenti.

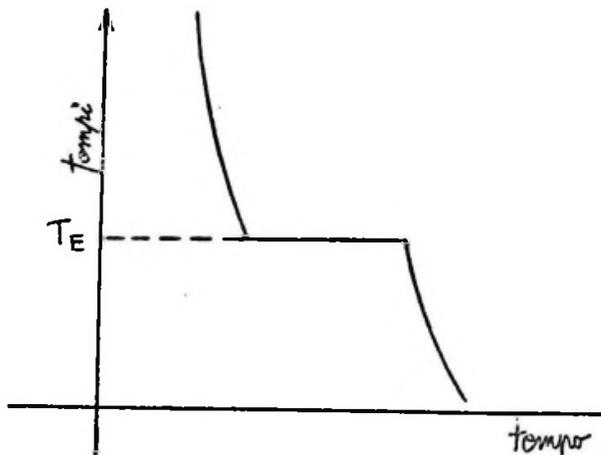
I componenti della massa fusa sono in un ben determinato rapporto percentuale ma del tutto generico a differenza della composizione eutectica in cui i due componenti sono in rapporto percentuale ben determinato



Quando la massa fusa contiene un secondo elemento la temperatura discende al di sotto del punto di fusione o di solidificazione di uno degli elementi prima che nella massa fusa considerata abbia inizio la cristallizzazione del primo elemento. Raggiunto allora il punto (A) a temperatura (T_1°) si separa il primo elemento, ma non si ha arresto di temperatura, bensì un semplice flesso in quanto nella massa fusa aumenta la concentrazione di un elemento. Quando invece la temperatura raggiunge il particolare valore (T_E) costante a differenza di (T_1°) per qualsiasi composizione nella massa fusa dei due elementi si separa la miscela eutectica dei due elementi a temperatura costante come nel caso di un ben determinato composto in quanto la miscela eutectica ha composizione ben definita dopo ciò la curva riprende l'andamento normale tendendo ad appiattirsi sempre più.

Curva di raffreddamento per la miscela eutectica di due componenti.

Miscela autectica è una miscela fine dei due elementi in una composizione percentuale caratteristica che apparentemente ha le caratteristiche di un composto definito.



In questo caso la temperatura decresce rapidamente senza subire arresti ne punti di flesso, in relazione a variazioni di concentrazione, sino al punto costante (T_F) in cui inizia a separarsi la miscela eutectica. Tale separazione avviene in quantità maggiore e quindi l'arresto è più lungo che nel caso di una miscela qualsiasi, perchè tutta la massa fusa solidifica in una miscela di composizione eutectica.

Diagrammi di stato

Tali diagrammi rappresentano i vari stati di un sistema al variare della temperatura, che si porta sulle ordinate, e delle concentrazioni percentuali dei due componenti, che si portano sulle ascisse.

Anadando da sinistra a destra si passa dallo 0% al 100% del componente B mentre per il componente A si passa dal 100% allo 0% , cioè l'origine rappresenterà il punto in cui la concentrazione del componente A è del 100% mentre quella del componente B è dell'0% esisterà inoltre un altro punto sull'asse dell'ascisse in cui accade il contrario. Sull'asse delle ordinate poi si riportano le temperature decrescenti dall'alto verso il basso.

Il diagramma ha inizio sul lato sinistro a partire dal punto di fusione o solidificazione del primo elemento allo stato puro.

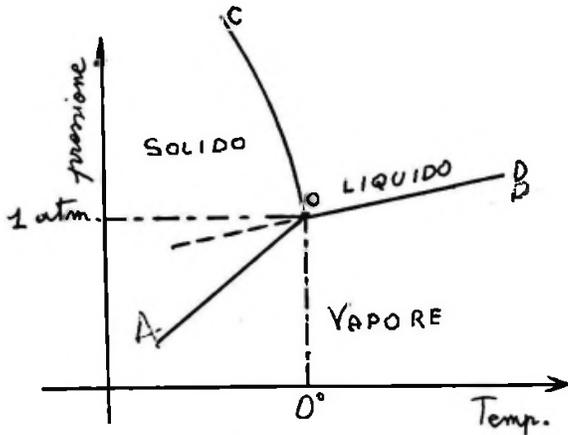
Sistema ad un componente

I sistemi ad un componente si rappresentano mediante diagrammi in cui si riportano in ascisse le temperature ed in ordinate le pressioni.

Diagramma dell'acqua

Per temperatura al di sopra del punto 0° possono coesistere la fase liquida e la fase gassosa, 0° risulta quindi il punto di fusione e solidificazione dell'elemento considerato, nel nostro caso acqua.

La linea OB rappresenta la tensione di vapore del liquido.



Per temperature al di sotto di 0° scompare la fase liquida ed entra in gioco la fase solida; AO rappresenta quindi la tensione di vapore del solido.

Il punto di fusione 0° a pressione normale p varia in genere con la pressione e nel caso specifico dell'acqua, diminuisce con l'innalzarsi della pressione secondo la linea OC che rappresenta la curva di stabilità delle fasi solide e liquide.

Il punto O di intersezione delle tre curve che indicano i punti di coesistenza stabile delle fasi a due a due è un punto di triplo, dove cioè si realizza l'equilibrio delle tre fasi possibili.

In detto punto il sistema è invariante, infatti il grado di libertà per la relazione (1) risulta essendo:

$$n = 1 \quad x = 3 \quad V = 0$$

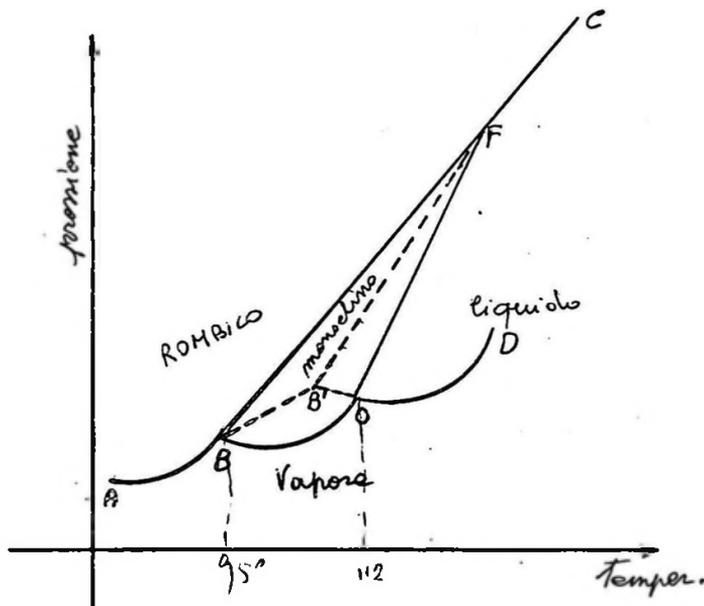
risultano quindi univocamente determinata per la stabilità delle tre fasi la pressione e la temperatura, mentre la concentrazione non entra in gioco perchè il sistema è di un solo componente e si ha precisamente $p = 1 \text{ atm.}$ e $T = 0^\circ$.

In un punto qualsiasi che non stia sulle tre curve il

grado di varianza è per la (1) essendo $n = 1$ $x = 1$ $V = 2$ il sistema è cioè bivalente e possono essere determinate ad arbitrio sia per la pressione che la temperatura.

Infine in un punto che stia sulle tre curve il sistema è monovariante, infatti mentre la prima fase possibile era una, ora le fasi possibili sono due e quindi $V=1$ cioè fissata ad arbitrio una variabile pressione o temperatura, rimane univocamente determinata anche l'altra per la stabilità delle due fasi contemporaneamente.

Diagramma dello zolfo



Pur essendo un sistema ad un componente lo zolfo presenta quattro fasi possibili, essendo due quelle solide in quanto ammette un punto di trasformazione in una fase solida all'altra in B e un punto di fusione in O.

La coesistenza delle due fasi solide si realizza nel punto di trasformazione B e lungo la retta BF, da cui appare come ad un aumento di pressione corrisponda un innalzamento del punto di trasformazione.

A differenza dell'acqua infatti lo zolfo, segue il caso normale cioè un innalzamento del punto di fusione è dato dall'aumento della pressione quindi i due sistemi sono uguali salvo la diversa inclinazione delle curve solido-liquido in relazione alle ragioni suddette.

Nei punti di triplo il sistema è invariante e, per la stabilità delle corrispondenti tre fasi, sono univocamente determinate sia la pressione che la temperatura. Lungo le curve il sistema è mono o univariante, cioè determinata una delle due variabili pressione o temperatura risulta univocamente determinata l'altra per la stabilità delle due fasi corrispondenti.

In un punto qualsiasi del diagramma che non sia tra i precedenti il sistema è bivariante potendosi stabilire ad arbitrio pressione e temperatura per la stabilità della corrispondente fase.

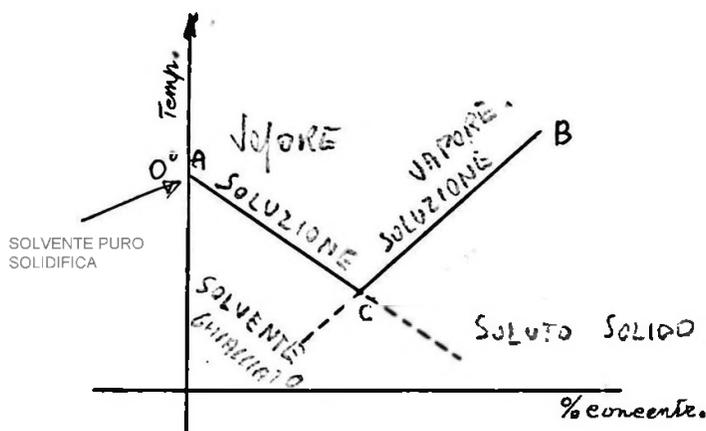
Per la regola delle fasi non esiste alcun punto in cui si realizzi la stabilità in tutte e quattro le fasi, infatti in tal punto si verrebbe ad avere essendo $x = 4$ ed $n = 1$ $V = -1$ il che è assurdo poiché il grado di varianza al minimo è nullo e mai negativo.

Sistema a due componenti

La rappresentazione di un diagramma varia secondo che si tratti di soluzione o di leghe, queste ultime infatti richiedono una rappresentazione mediante curve di raffreddamento.

Nelle soluzioni intervengono invece le curve di solubilità, per cui si riporta in ascisse la concentrazione del soluto rispetto al solvente e in ordinata o la temperatura o la pressione.

Soluzione acquosa di cloruro ammonico



A 0° temperatura di congelamento del solvente puro si inizia la solidificazione di tale solvente mentre aumenta la concentrazione della soluzione poichè diminuisce il solvente presente.

Si ha quindi un abbassamento del punto di congelamento del solvente ed OC indica la curva di incipiente congelamento.

La curva BC rappresenta la curva di solubilità del soluto e l'ascissa e l'ordinata di un suo generico punto corrispondono ad un particolare valore della concentrazione e della temperatura per le quali si realizza una soluzione satura.

Un abbassamento della concentrazione porta ad un abbassamento della temperatura di solidificazione.

Nel punto C di intersezione delle curve si ha una soluzione satura al punto di congelamento di tale soluzione, per cui si separano contemporaneamente solvente e soluto allo stato solido, si ha cioè da quanto si è detto precedentemente la solidificazione dell'eutectico tra

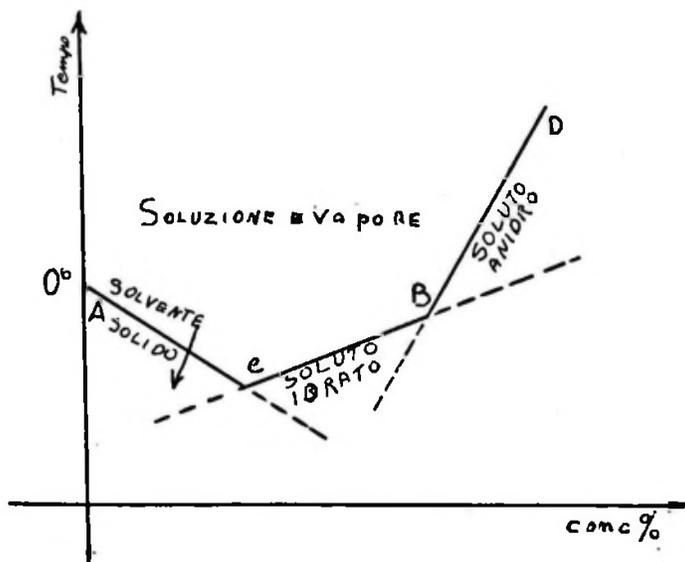
soluto e solvente.

Nei punti delle curve corrispondono stabilmente le tre fasi; soluzione e vapore e rispettivamente solvente e soluti solidi a seconda dei due rami della curva.

Poichè il sistema è a due componenti indipendenti su queste due curve, essendo il numero delle fasi tre per la relazione (1) il sistema è univariante $V = 1$ per cui assegnato ad arbitrio una variabile temperatura o concentrazione, risulta univocamente determinata l'altra. Si ottiene in queste condizioni una soluzione a punto di incipiente congelamento del solvente sulla curva AC, oppure a saturazione, ossia a punto di incipiente cristallizzazione del soluto sulla curva BC.

Nel caso particolare del punto C di intersezione delle due curve coesistono quattro fasi e per un sistema a due componenti come nel nostro caso specifico per la relazione (1) si ha $V = 0$ ossia il sistema invariante, e per realizzare una stabile coesistenza delle quattro fasi presenti debbono essere determinate, in modo univoco sia la temperatura che la concentrazione.

Soluzione acquosa di cloruro sodico



Se i soluti possono cristallizzare dando idrati interviene una nuova curva per ogni fase solida.

Il primo ramo di curva sarà analogo a quello del diagramma precedente o curva di incipiente congelamento, in C si ha un punto criodratrico eutectico, indi la curva BC di saturazione della soluzione con il composto idrato.

In B si ha il punto di trasformazione tra il composto idrato e quello anidro e infine la curva BD di saturazione del sale anidro con la soluzione.

Tutte queste curve, analogamente a quelle del diagramma precedente, si possono prolungare per un certo tratto nel caso in cui si presenti sopraraffreddamento o soprassaturazione.

Diagrammi di stato di leghe binarie

Come si è precedentemente visto per la costruzione di tali diagrammi si parte dalle curve di raffreddamento seguendo un metodo che ci permette di tracciare il diagramma di stato in funzione della composizione percentuale e della temperatura iniziando e terminando nei punti di fusione o solidificazione dei due componenti.

Tali diagrammi di stato presentano talvolta punti in cui si ha un eutectico o punti di triplo.

In tali punti il grado di varianza dovrà essere nullo cioè dalla relazione (1), essendo $V = 0$, il numero delle fasi dovrà essere uguale al numero dei componenti indipendenti più due $x = n + 2$.

Nel caso specifico delle leghe per cui si è fatto la considerazione che la pressione sia quella atmosferica costante, la regola delle fasi o di Gibbs (1) diventa $V = n - x + 1$, da cui risulta che il numero delle fasi è dato dal numero dei componenti indipendenti, nel nostro caso due, più uno cioè $x = n + 1$.

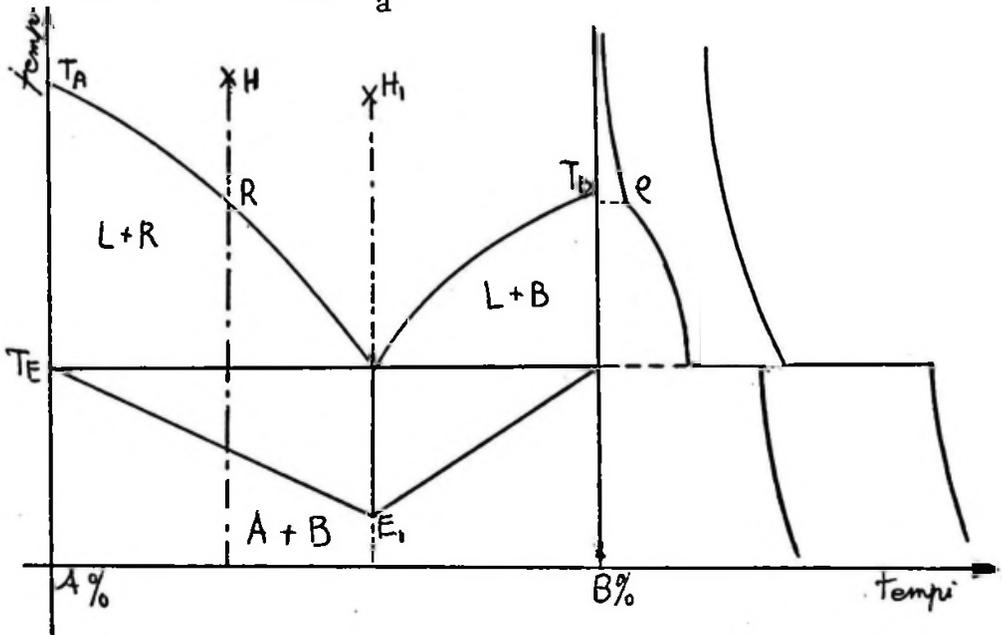
Riassumendo in un punto eutectico per le leghe binarie dovranno aversi tre fasi.

Miscibilità completa allo stato liquido e immiscibilità allo stato solido.

Si ricava il solito diagramma isobaro (pressione costante) in cui l'aggiunta di uno dei componenti abbassa la temperatura di fusione fino ad una data concentrazione dell'eutectico a cui la miscela solidifica a concentrazione costante e a temperatura pure costante.

Detta temperatura del punto di eutectico è la più bassa temperatura a cui può sussistere la massa fusa.

Data una miscela (H) se si inizia il raffreddamento giunti al punto (R) si inizia la separazione del solido, la curva di avvenuta solidificazione ha un tratto coincidente con l'asse AT_a .



Iniziatasi la separazione del solido in (R) si ha la separazione dalla massa fusa di cristalli di (A) Puro ed il fuso si arricchisce del secondo componente secondo la curva T E fino ad E in cui iniziano a separarsi anche i cristalli di (B).

In questo punto per la coesistenza di tre fasi si avrà l'invarianza e la temperatura resta costante fino a completa solidificazione della massa fusa con formazione dell'eutectico dato dalla miscela di minuti cristalli di (A) e (B) la cui composizione media è data dal punto (E).

La massa così solidificata si raffredda senza alcuna trasformazione successiva.

Analogo comportamento si ha per miscele , che si trovano a destra del punto (E) solo che in prima cristallizzazione si separa (B) puro 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 la massa fusa non si è solidificata (tale temperatura è la temperatura limite della massa fusa) e nella curva di raffreddamento si avrà un arresto orizzontale.

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

La solidificazione di tutta la massa di partenza avviene a temperatura costante e l'arresto , dato dal tratto orizzontale nella curva di raffreddamento, sarà più grande che nei casi di miscele a composizione diversa di quella dell'eutectico, la cui composizione è costante

La durata dell'arresto dipende dalla composizione delle leghe in partenza in quanto in questa varia la

quantità di fuso che solidificacome eutectico , e quindi il calore svolto alla temperatura T_E .

Si ottiene così nel diagramma di stato al di sotto dell'orizzontale per il punto(E) un triangolo A'B'E' che serve per la determinazione del tempo di arresto nel raffreddamento durante la separazione dell'eutectico, e quindi τ ; anche alla determinazione della quantità di eutectico separata , poichè quest'ultima quantità, ed il tempo di arresto sono direttamente proporzionali.

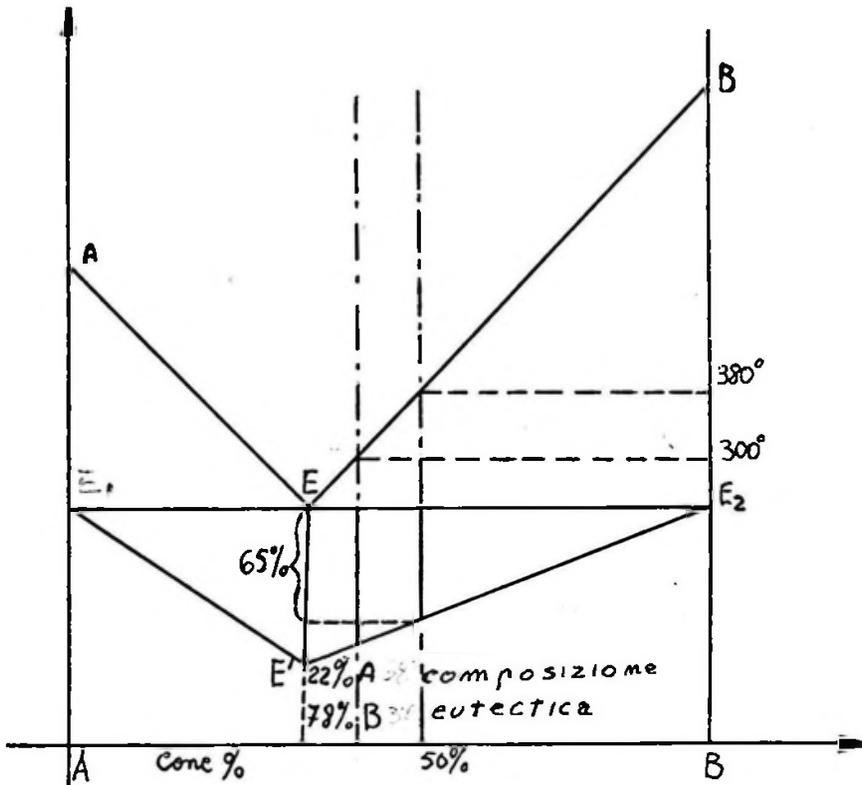
Graficamente si traccia la verticale in corrispondenza della composizione considerata il segmento di verticale staccato dai due lati del suddetto triangolo misurano appunto il tempo di arresto e la quantità di eutectico separata.

Tale segmento sarà ovviamente massimo per miscele di composizione eutectica da cui si separa solo eutectico mentre sarà minimo anzi zero nei punti estremi (A) (B) in cui i componenti sono allo stato puro e non si può avere separazione di eutectico.

In base a queste considerazioni possiamo vedere come si possono risolvere mediante diagrammi di stato alcuni interessanti problemi.

Problema

Data la quantità di 100 grammi di massa fusa di composizione percentuale del 50% rispetto ad entrambi i componenti trovare quanto di uno dei due componenti si è separato quando la massa fusa ha raggiunto nel raffreddamento una data temperatura nel nostro caso 300° .



Osserviamo subito che affinché il problema abbia senso la temperatura che la massa deve raggiungere (300° nel nostro caso particolare) deve essere inferiore alla temperatura di solidificazione caratteristica della composizione assegnata altrimenti non si può superare alcun componente, in quanto prima bisognerebbe che fosse saturata, se così si può dire, la composizione percentuale della miscela a quella temperatura, indi la parte di uno dei due componenti che eccede solidificherebbe da sé (cosa assurda dato che la miscela di

partenza è a composizione percentuale inferiore).

Questa caratteristica temperatura si ottiene tracciando la verticale corrispondente alla composizione assegnata e il punto di incontro con la curva del diagramma dà la lettura diretta di tale temperatura e nel nostro caso particolare, cioè verificato essendo 380° > 300° .

Per sapere poi quale dei due componenti si separa basta osservare se la composizione assegnata si trova a sinistra e a destra della composizione eutectica. Nel primo caso si separa il primo componente e nel secondo caso il secondo componente. Tracciando ora l'orizzontale passante per la temperatura assegnata a cui deve arrivare la massa si trova come intersezione del diagramma un punto che sta sulla verticale che compete la composizione capace di esistere ancora allo stato liquido o quella temperatura.

In realtà le intersezioni con questa orizzontale sarebbero due, ma poichè sappiamo quale dei due componenti si separa, ci basta scegliere l'intersezione con il ramo del diagramma lungo il quale si separa detto componente e nel nostro caso particolare il ramo EB indi da questa intersezione si ricava la composizione percentuale della miscela a quella temperatura.

Pertanto noi sappiamo che nel passaggio della massa fusa dalla temperatura della composizione iniziale (50% nel nostro caso particolare) alla temperatura data la composizione della miscela è passata dal valore dato al valore testè trovato (68% A e 32%B) quindi si è solidificata una certa quantità del secondo componente B che ora verremo a determinare.

Poichè inizialmente si aveva una massa fusa di 100 gr. del 50% rispetto ad entrambi i componenti, ne segue che dal momento che non si è separato il componente (A) che, è rimasto sempre allo stato fuso, tutti i 50 gr. del componente (A) entrano nella composizione al 68% trovata

alla temperatura data, mentre il 32% del componente (B) è dato dalla proporzione:

$$x : 32 = 50 : 68 \quad \text{da cui} \quad X \approx 23,5 \text{ gr del}$$

componente (B).

Questa è la quantità che rimane allo stato fuso poichè a 300° la miscela ha la composizione del 68% (A) e 32% (B) onde si ricava che la quantità di componente (B) passata allo stato solido è $50 - 23,5 = 26,5$ gr.

Si osservi che se la temperatura assegnata fosse stata inferiore a quella eutectica ($T < 246^\circ$ nel nostro caso particolare) per determinare la quantità di un componente che si è separata bisognerebbe considerare lo orizzontale che compete alla temperatura eutectica T_E e l'intersezione corrispondente, che è il punto eutectico poichè per detta temperatura si realizza la massima separazione possibile in prima cristallizzazione di un componente della miscela fusa.

Si può osservare che in realtà detto componente si separa ancora durante l'arresto alla temperatura eutectica, ma ciò avviene sotto forma unicamente di fine miscela eutectica.

Più brevemente per considerare la cristallizzazione primaria di un componente che fa parte di una massa fusa nel raffreddamento al di sotto della temperatura eutectica conviene considerare la percentuale in peso di miscela eutectica che si separa, e che misurata dal tratto verticale compreso tra i due lati del triangolo ottenuto al di sotto dell'orizzontale passante per il punto eutectico. In corrispondenza della composizione eutectica si ha il massimo 100% di eutectico, nei punti estremi E_1 ed E_2 , si ha il minimo eutectico, graduando in centesimi l'altezza massima del triangolo eutectico si può trac -

ciando una orizzontale per il punto ottenuto dall'incontro della verticale alla temperatura data con il secondo lato del triangolo eutectico leggere direttamente la percentuale in peso di eutectico separato dalla massa fusa di partenza. Il resto in peso darà la quantità del componente separatosi in cristallizzazione primaria.

Nel caso considerato supposto che la temperatura discenda al di sotto della temperatura eutectica si vede allora che il trattino verticale ottenuto dal triangolo eutectico, e che corrisponde alla composizione percentuale considerata è all'incirca il 65% dell'altezza massima del triangolo eutectico.

Ciò significa per quanto precedentemente detto, che per una massa fusa di 100 gr. della composizione suddetta si ha una separazione di eutectico pari al 65% circa del peso della massa stessa, vale a dire, si separano 65 gr. di eutectico e il rimanente peso dovrà essere ovviamente dato dal componente che si è separato in cristallizzazione primaria.

Ricorrendo ora invece al metodo precedente, dato che la composizione percentuale eutectica era 68% A e 32% B segue che il componente A è lo stesso in peso di quello iniziale perchè questo non si separa in prima cristallizzazione.

Ne segue che per tale composizione la quantità del componente (B) è data dalla relazione: $50:x=68:32$ quindi $x = 24,5$ gr., e la quantità di componente (B) che si separa in prima cristallizzazione sarà data quindi da $50 - 24,5 = 25,5$ gr., quindi i due risultati sono sensibilmente uguali.

Nota: Nel punto (E) di eutectico il sistema è invariante, infatti in esso coesistono stabilmente le quattro fasi (liquido, primo e secondo componente allo stato solido e eutectico) ed il sistema è a due componenti indipendenti per cui dalla relazione (1) $V = Q$. Da questa equazione si vede che la miscela eutectica, per sussistere in equilibrio con le tre fasi non può variare nè nella composizione caratteristica per i due dati componenti, nè nel punto

di separazione della miscela eutectica o temperature autectica pura caratteristica.

Completa miscibilità allo stato liquido con formazione di composti che fondono senza 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 reazione chimica che porta alla formazione di un composto intermetallico $A_m B_n$; anche a reazione ultimata

però la massa rimane omogenea finché, non si scende al di sotto delle temperature eutectiche (temperatura limite per l'esistenza di una massa fusa) dato che il composto è pure completamente miscibile con i componenti allo stato liquido. Si possono presentare poi due sottocasi:

a) La lega di partenza contiene rispetto ad $A_m B_n$ un eccesso di (A) per cui durante la reazione mentre scompare tutto (B) per dare luogo al composto, l'eccesso di (A) resta libero e si separa in cristallizzazione primaria nel caso in cui la miscela di partenza si trovi a sinistra dell'eutectico, oppure tale eccesso si trova a reazione ultimata in una miscela fusa 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'eccesso di (B) a dare una miscela omogenea con il composto.

Il diagramma di stato del sistema è dato, dalla unione di due del tipo precedente separati da una retta $(A_m B_n = C)$ perpendicolare all'asse delle concentrazioni in un punto corrispondente alla composizione percentuale del composto.

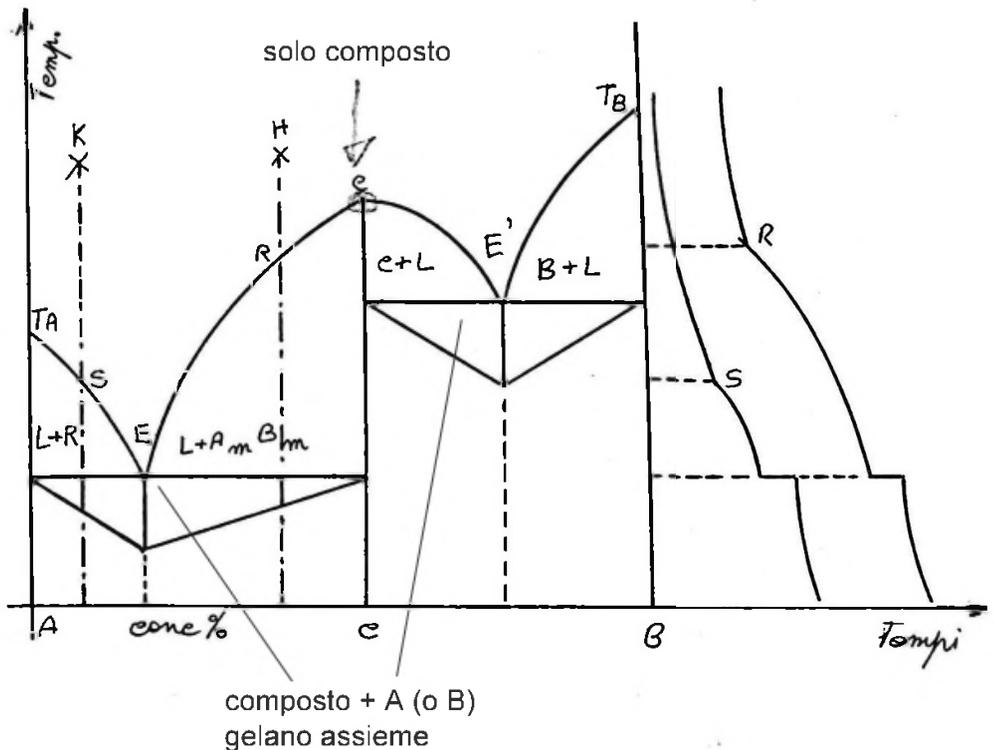
Le due regioni saranno date una dal sistema componente (A) composto, l'altra composto componente (B).

Se la lega di partenza poi ha la composizione percentuale del composto a raffreddamento avvenuto saremo

in presenza solo del composto.

Si ricada nel caso precedente con la differenza che la miscela eutectica non è data da due metalli puri ma da una miscela di un metallo e un composto intermetallico.

A seconda che si sia in presenza dell'eccesso di 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 eutectici.



Per miscele di composizione comprese tra (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_e avviene nella massa fusa la reazione di formazione del composto quindi per ulteriore raffreddamento quando si riscontra la curva di incipiente congelamento si separa in prima cristallizzazione il solido che è in eccesso rispetto alla concentrazione dell'eutectico finchè giunti alla temperatura T_E di eutectico 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.

Se si formassero (n) composti invece di uno solo si avrebbero (n+1) eutectici con (n) massimi nel diagramma che risulterebbe formato da (n+1) diagrammi precedenti.

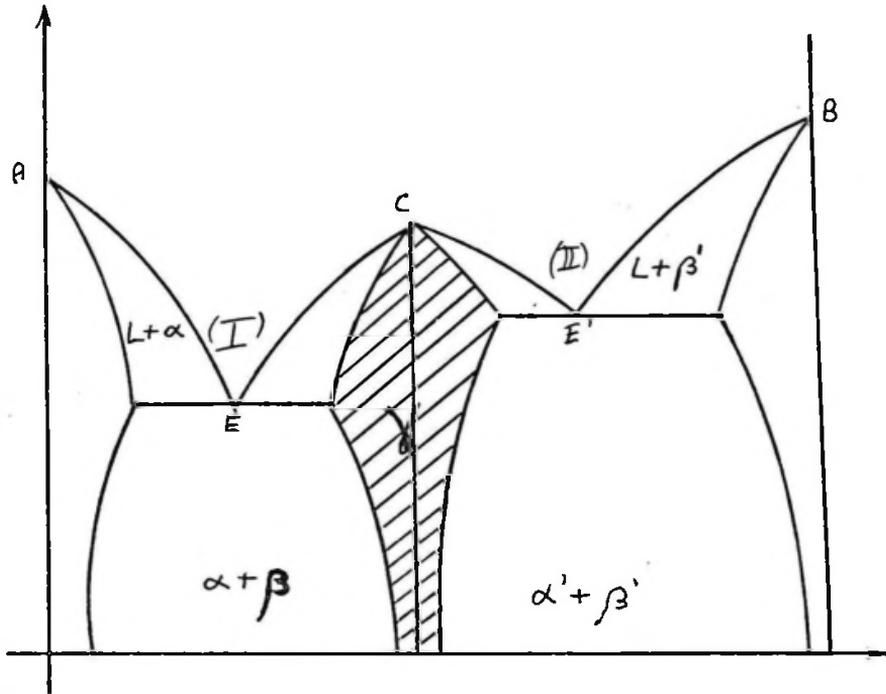
Sottocaso A

Diagramma di stato di due componenti completamente miscibili allo stato liquido e che danno un composto intermetallico che fonde senza decomorsi, miscibile allo stato liquido in tutti i rapporti nei componenti: mentre allo stato solido è solo parzialmente miscibile in questi.

Si può dividere in due zone ognuna delle quali è dato da un diagramma del tipo: (solubilità completa allo stato liquido e parziale allo stato solido).

Si presentano anche qui due possibilità:

a) leghe fuse che ad alta temperatura contengono un eccesso di (A) nei riguardi del composto $(A_n B_n)$ e che al di sotto della temperatura eutectica, cioè a completa solidificazione, risultano costituite da una miscela omogenea del componente (A) più composto.



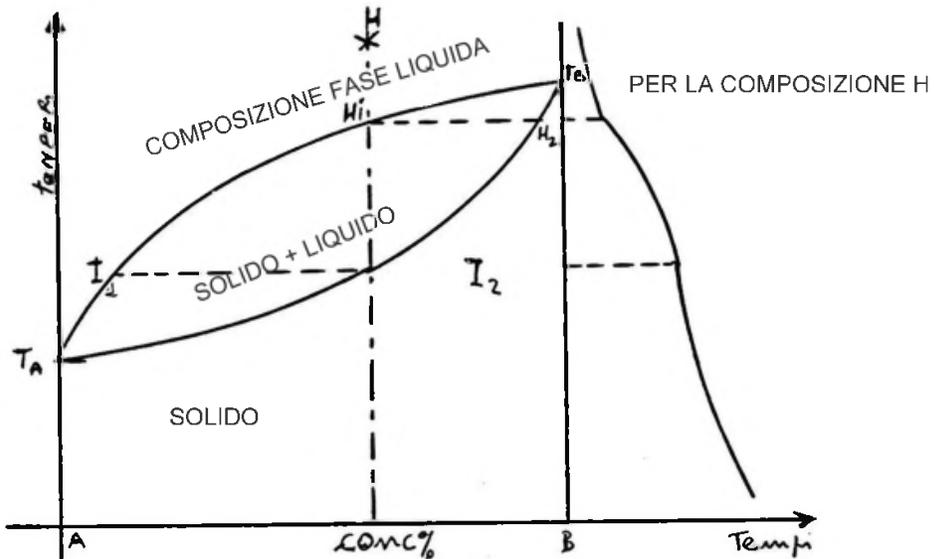
Il composto intermetallico per ulteriore raffreddamento si smista nelle due soluzioni, limite coniugate.

Tali miscele si trovano nella prima zona e allo stato fuso anche dopo che si è scesi al di sotto della temperatura di formazione del composto sono date da una massa fusa omogenea costituita dal composto e dall'eccesso di (A).

b) Per miscele invece, che presentano un eccesso di (B) avremo la seconda parte del diagramma.

Le due regioni del diagramma si possono considerare separatamente come due diagrammi della miscibilità parziale allo stato solido; con formazione di un eutectico (tipo di diagramma che vedremo in seguito).

Miscibilità completa allo stato liquido e solido



Quando i componenti sono perfettamente miscibili allo stato solido si ha una sola fase solida: ne segue quindi per la regola delle fasi o Gibbs che in tale diagramma non si può avere alcun punto di eutectico. Infatti in tale punto il sistema dovrebbe essere invariante ma poichè i componenti indipendenti sono due le fasi dovrebbero essere quattro (oppure se consideriamo il sistema delle leghe, per quanto prima visto a pressione ambiente costante, cioè 1 atm., in modo da 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. Ne segue che il componente a punto di fusione più basso abbassa il punto di fusione dell'altro, e viceversa quella del punto di fusione del primo.

Considerando una qualsiasi miscela fusa e raffreddandola quando si arriva ad una temperatura corrispon

dente al punto (H_2) inizia il processo di solidificazione. Il solido che si separa dal fuso (H_1) però non ha la stessa concentrazione di questo, ma è più ricco del componente che fonde più alto.

La concentrazione di tale solido in equilibrio con il fuso (H_1) è data da (H_2).

Poichè nella solidificazione si depositano cristalli più ricchi del componente meno fusibile, il fuso si arricchirà per compenso del componente più fusibile. Durante il raffreddamento si avrà così una serie di stati fluidi la cui concentrazione è data dalla curva $H_1 I_1$, e separazione di cristalli la cui composizione è data dalla curva $H_2 I_2$, si avrà cioè una continua modificazione sia del fuso che del solido separantesi. La curva $H_1 I_1$ si dice anche di inizio o incipiente cristallizzazione: mentre la curva $H_2 I_2$, che ci dà la composizione 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 e partono e terminano quindi, ai punti di fusione dei componenti puri.

Tali diagrammi non presentano punti singoli, ma raffreddando una qualsiasi miscela quando si incontra la curva di incipiente congelamento inizia la cristallizzazione ed il processo continua fino a che la composizione del solido non è uguale a quella del liquido di partenza. A tale punto la retta passante per (H) (miscela di partenza) è 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 cui composizione varia lungo la curva $H_1 I_1$ e del solido lungo la curva $H_2 I_2$, in tali casi il sistema non si conserva più generalmente in equilibrio.

Così il solido (H_2) è in equilibrio con la fase liquida (H_1) fino a quando la composizione del fuso data da (H_2), ma quando questa variando la sua temperatura, varia la sua concentrazione passando da (H_2) a (I_1) si trova in equi

librio non più con il solido (H_2) più ricco del componente che fonde più alto.

Quindi perchè il sistema si mantenga in equilibrio il solido depositatosi in (H_2) dovrà modificare la sua composizione, arricchendosi per fusione interna del componente che fonde più basso e che viene sottratto al fuso, fino a raggiungere la composizione del solido (I_2) 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 difusione interna allo stato solido la loro composizione percentuale fino a renderla uguale a quella dell'ultimo cristallo depositatosi. (cioè quella del liquido iniziale).

Si hanno quindi nella massa due fenomeni contemporanei ; la formazione di nuovi cristalli, e l'omogeneizzarsi di quelli già esistenti.

La solidificazione è regolata dalla legge di Konowalow cioè la fase liquida ad ogni temperatura è più ricca del componente la cui aggiunta abbassa il punto di solidificazione , della miscela.

Per determinare la composizione percentuale delle due fasi solida e liquida di una data miscela ad una qualsiasi temperatura bisogna tracciare la verticale all'asse delle ascisse e passante per il punto che dà la composizione percentuale della miscela di partenza; indi le varie orizzontali della temperatura per il punto richiesto.

La composizione percentuale delle due fasi si ottiene ora mediante la così detta regola della leva: le concentrazioni delle due fasi, sono inversamente proporzionali ai bracci che le curve staccano sulle rispettive alla retta della temperatura che compete alla miscela iniziale.

Si avrà cioè $H_x : H_y = OH_y : OH_x$ questo, per

ogni temperatura.

I diagrammi di stato come abbiamo precedentemente detto si costruiscono in base all'analisi termica, 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 più precisamente una diminuzione della inclinazione in quanto si libera il calore latente di fusione o solidificazione.

A solidificazione completa, cioè quando si incontra la seconda curva si ha una nuova variazione di inclinazione nella curva di raffreddamento.

Tale diagramma si presenta nello studio della distillazione frazionata di due liquidi e da quanto detto la fase liquida si arricchisce del componente meno volatile. Tale distillazione è tanto più facile quanto più grande è l'area racchiusa dalle due curve.

Miscibilità completa allo stato solido e liquido con punti singolari (massimi e minimi)

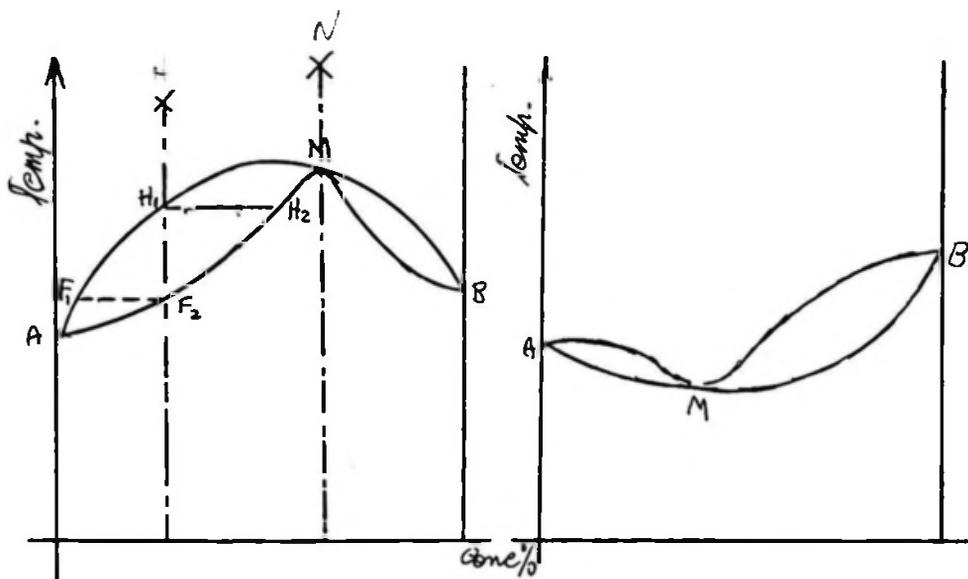
Mentre nel caso normale della miscibilità completa allo stato solido e liquido la composizione delle due fasi in equilibrio era diversa, cioè il fuso separava un solido di diversa composizione, si presentano delle modificazioni singolari del precedente diagramma in cui sia allo stato solido che allo stato fuso la composizione è la stessa e costante.

In questo caso il fuso separa un solido, dalla 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 (H_1) si inizia la solidificazione e si deposita un solido la cui composizione varia lungo la H_2F_2 mentre la composizione del liquido varia lungo la curva H_1F_1 .

Considerando invece una miscela (N) e raffreddandola si arriverà al punto (M) a cui la miscela solidifica inalterata e a temperatura costante come per un composto de-



finito.

Si ha un comportamento perfettamente analogo a quello presentato nella distillazione dalle miscele azeotropiche in cui la composizione della miscela che solidifica a temperatura costante varia al variare della pressione a differenza di quanto accade quando si forma un composto, cioè per definizione miscela e composizione costante.

Analogamente nel caso del minimo.

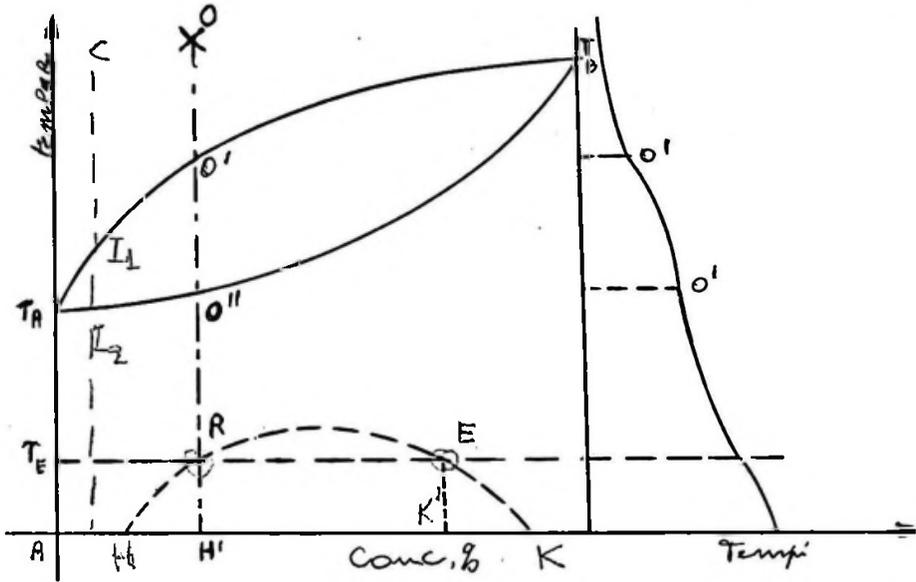
Miscibilità completa allo stato liquido e parziale allo stato solido.

Il diagramma presenta delle analogie con quello prima esaminato cioè nel campo di esistenza dello stato solido devono comparire le curve di solubilità reciproca che ci danno le composizioni delle soluzioni solide coniugate in equilibrio alle diverse temperature.

Si presentano due casi:

a) Alla temperatura di solidificazione della miscela fu-

sa i componenti sono completamente miscibili per cui il fenomeno della solubilità parziale compare solo a temperatura a cui la massa è completamente solidificata.



La parte superiore del diagramma è perfettamente analoga a quella del caso precedentemente considerato. Tutto avviene con le stesse modalità, ma continuando il raffreddamento della massa solida le soluzioni solide di composizione interna al tratto (H-K) si smistano in due soluzioni limite sature la cui composizione ci è data dalla curva (HK) ed è funzione, della temperatura.

Considerando il raffreddamento di una miscela (C) in (I_1) inizia la solidificazione, che si completa in (I_2). Diminuendo ulteriormente la temperatura le soluzioni solide formatesi restano stabili e non presentano alcuna trasformazione.

Per una miscela (O) le cose inizialmente, procedono come sopra. Solo raffreddando ulteriormente la soluzione solida formatasi alla temperatura (T_E) si incontra la curva

di smistamento nel punto (E) a cui la soluzione solida risulta instabile e continuando a raffreddare la miscela questa si decompone lungo la curva (HEK) in due soluzioni sature limiti di uno dei componenti nell'altro.

La composizione di tali soluzioni sature, è data rispettivamente, dai valori (H^1) (K^1) ma continuando il raffreddamento la composizione percentuale di queste varia rispettivamente lungo le curve (RH) (EK) fino alle soluzioni solide coniugate (H) e (K).

La curva HREK è dunque la curva di smistamento delle soluzioni solide stabili ad alta temperatura, rappresenta cioè il limite al di sotto del quale per ognuna delle miscele di partenza di composizione percentuale compresa nel tratto (H-K) si raggiunge la soprassaturazione per la rispettiva temperatura e quindi inizia la separazione delle due miscele sature.

Tali trasformazioni in generale avvengono in un tempo relativamente lungo.

b) Diagramma in cui già alla temperatura di incipiente congelamento i due componenti sono solo parzialmente miscibili, in cui cioè la curva di smistamento delle soluzioni solide, incontra la curva di avvenuto congelamento.

Si possono presentare due sottocasi a cui corrispondono due diagrammi di stato a completa miscibilità allo stato liquido e parziale allo stato solido e precisamente ; con eutectico o con peritectico.

Particolare interesse presentano le curve di smistamento nello studio dei diagrammi di stato, in quanto dalla loro interazione con alcuni diagrammi già visti si formano altri diagrammi di stato particolarmente interessanti.

Curve di smistamento

Le curve di smistamento ci danno il limite di solubilità, cioè la condizione di saturazione per due miscele in funzione della temperatura in quanto general

mente la composizione delle soluzioni sature dipende dalla temperatura.

I diagrammi per le curve di smistamento si costruiscono analogamente ai diagrammi di stato riportando in ascisse le concentrazioni ed in ordinate le temperature.

Nel caso in cui il rapporto di solubilità con cui si formano le due soluzioni sature di un componente nell'altro è tale che la solubilità dei due componenti si accresce con la temperatura, avremo una curva del tipo (A) per cui al di sopra di una data temperatura, della critica, si ha solubilità completa.

Al di sopra della temperatura critica, o punto critico abbiamo una sola fase, al di sotto della curva di smistamento due soluzioni eterogenee.

Considerando una soluzione omogenea (X) a una temperatura superiore a quella critica e abbassando la temperatura avremo una curva di raffreddamento che presenta il normale aspetto decrescente fino a che la perpendicolare all'asse delle composizioni per il punto (X) non incontra la curva di smistamento.

A questo punto la soluzione omogenea di partenza si smista, secondo la regola della leva, in due soluzioni sature di composizione H^1 e K^2 .

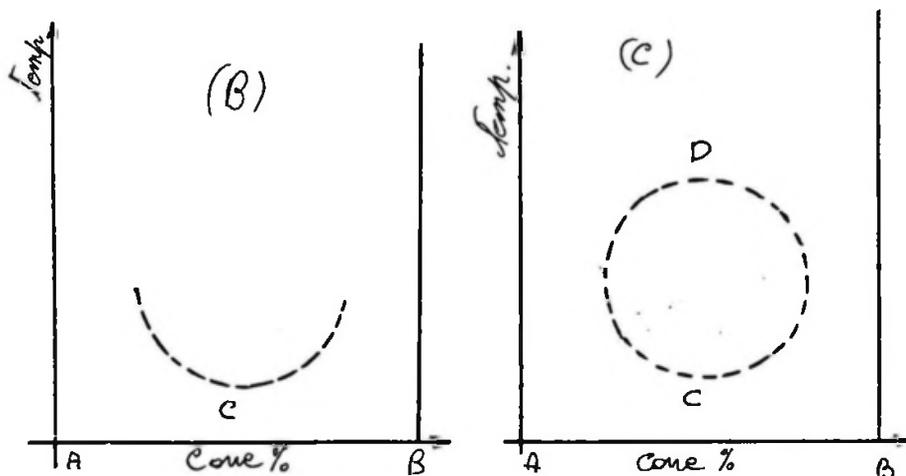
Se continuiamo il raffreddamento le due soluzioni sature limite in equilibrio a quella temperatura variano la loro composizione percentuale e tendono a una composizione limite, coniugata rispettivamente data dai punti (H) e (K) estremi della curva di smistamento.

La composizione percentuale delle varie coniugate, funzione della temperatura, ci è data dai punti di incontro delle varie orizzontali alla normale per il punto (X) (punto rappresentativo della composizione percentuale della miscela di partenza).

Il rapporto delle due soluzioni aumenta al diminuire della temperatura e la loro proporzione si ricava come abbiamo detto mediante la regola della leva applicata ai segmenti della rete orizzontale che le congiungono e che si dicono conodali.

La composizione delle soluzioni limite coniugate purchè la normale per la composizione percentuale della soluzione di partenza, intersechi la curva di smistamento, è sempre la stessa e dipende unicamente dalla temperatura.

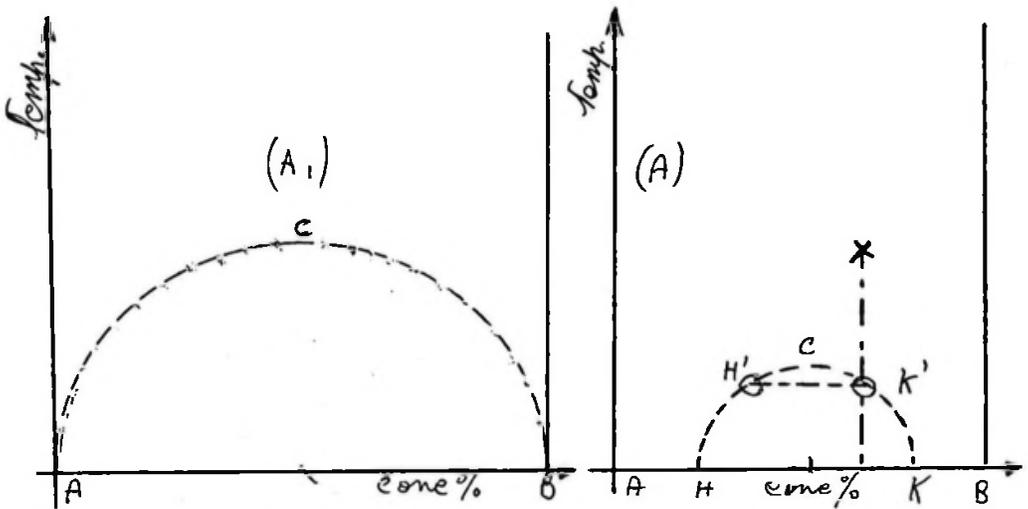
La quantità reciproca delle due soluzioni dipenderà invece dalla composizione della soluzione di partenza. Nel caso in cui le due soluzioni coniugate limite coincidano con i due componenti puri la curva di smistamento sarà del tipo (A₁) al di sotto della temperatura critica non si potranno più presentare soluzioni omogenee in quanto per qualsiasi composizione iniziale si incontrerà la curva di smistamento.



Nel caso in cui la solubilità aumenta al diminuire della temperatura avremo una curva di smistamento del tipo (B).

Anche in questo caso avremo un punto critico che corrisponde alla temperatura critica al di sotto della quale avremo una sola soluzione omogenea al di sopra della curva di smistamento avremo invece due soluzioni eterogenee la cui solubilità relativa aumenta con il di

minuire della temperatura.

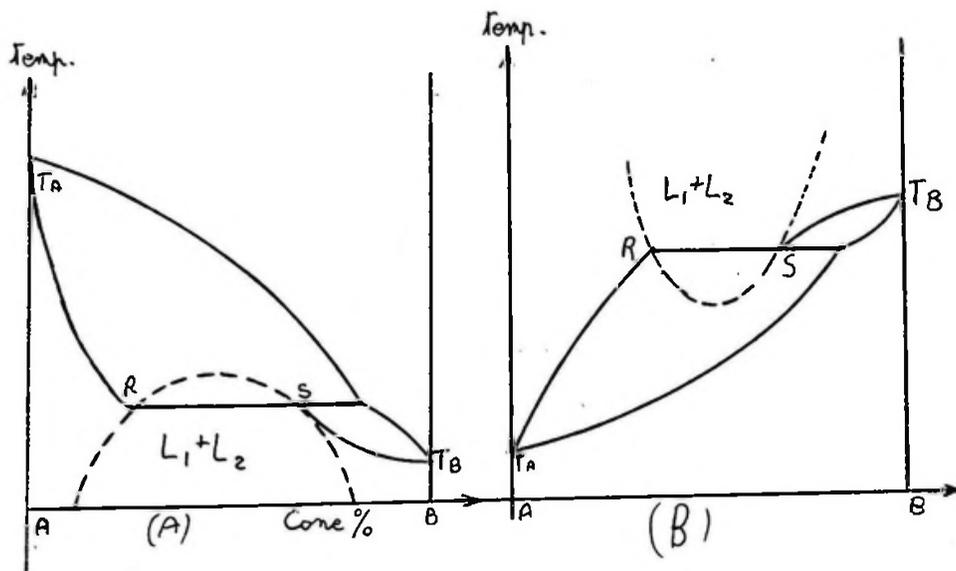


Si presenta infine un terzo caso di curve di smistamento del tipo (C) in cui come si vede a bassa temperatura avremo una fase omogenea, si presenterà poi un primo punto di critico al di sopra del quale avremo un intervallo di immiscibilità che aumenta fino a due soluzioni limite .

Al di sopra di questa parte del diagramma analoga a quella del caso (B) avremo una seconda parte analoga al caso (A) per cui cioè, la miscibilità aumenta con l'au-mentare della temperatura fino ad un secondo punto critico al di sopra del quale si ha di nuovo una fase omogenea.

Possiamo citare qualche interessante caso delle modifi-cazioni apportate ai diagrammi di stato dalle curve di

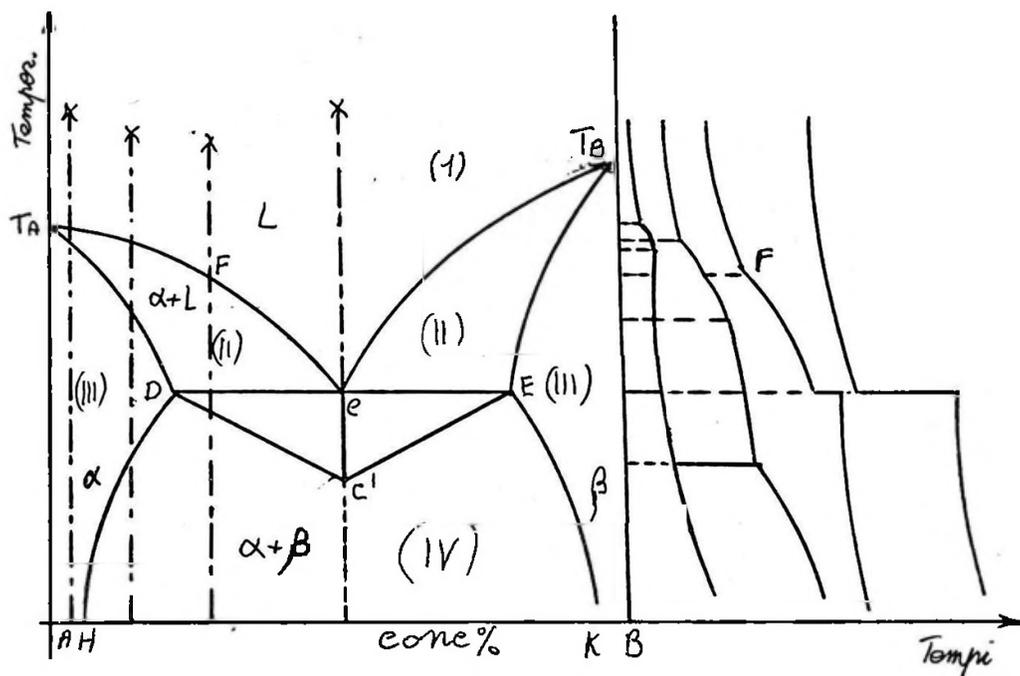
smistamento i casi dovuti all'intercezioni di tali curve col diagramma della completa miscibilità in tutti gli stati.



Operando a basse pressioni in modo che il campo di esistenza eterogeneo liquido solido, invada il campo di resistenza dei sistemi eterogenei solidi, cioè si raggiungano le condizioni di fusione prima di raggiungere il punto critico (K) di miscibilità si avranno i due diagrammi sovrastanti (A) e (B). La differenza fra i due sta nel fatto, che nel caso (A) i due solidi si smistano a bassa temperatura e la solubilità aumenta con la temperatura, mentre nel caso (B) accade l'opposto.

Le linee orizzontali (RS) determinano la separazione dei due solidi a temperatura costante ed i punti (R) (S) rappresentano la composizione percentuale delle due soluzioni sature limite.

Miscibilità parziale allo stato solido con eutectico.



Questo diagramma deriva da quello della miscibilità completa ed è dovuto al fatto che già alla temperatura di solidificazione le soluzioni solide sono parzialmente miscibili.

Inoltre le due curve del liquido si incontrano nel punto (C) per cui si ha un punto di eutectico, cioè il sistema presenta un punto di invarianza in cui però le fasi solide presenti non sono i componenti puri ma due soluzioni sature di composizione (D) ed (E); tuttavia l'Eutectico è un punto di invarianza cioè ha la caratteristica di rappresentare la temperatura limite di esistenza del liquido e reciprocamente del solido. Considerando il caso

in cui le curve di incipiente ed avvenuta cristallizzazione al di sotto delle temperature di solidificazione dei due componenti puri (T_A) (T_B) come nella figura soprastante si vede che nel raffreddamento di miscela fusa 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 eutectico inoltre la parte superiore alla temperatura di eutectico ha un comportamento analogo a quello di completa miscibilità.

Si avrà quindi, studiando le varie curve di raffreddamento che per miscele intersecanti il tratto di retta (D) (E) la curva di raffreddamento presenta l'arresto eutectico mentre per miscele non intersecanti tale retta si ha un semplice flesso corrispondente a quanto accade nel caso della completa miscibilità da cui tale diagramma deriva.

Considerando leghe di composizione percentuale in (A) minore di (H) che solidificano lungo la curva $T_A = D$ la cui composizione allo stato fuso varia lungo la curva $T_A = C$ avremo una curva di raffreddamento identica a quella del caso di completa miscibilità e le soluzioni solide formatesi ad alta temperatura sono stabili anche per un ulteriore raffreddamento.

La curva di raffreddamento riassumendo presenterà due punti di flesso uno all'inizio ed uno alla fine delle solidificazioni.

Per miscele di composizione intermedia al tratto $H = D$ il processo di solidificazione della fase liquida è analogo al caso precedente, ma procedendo nel raffreddamento si formano due soluzioni sature che si smistano lungo le curve di smistamento DH e KE alla loro temperatura di saturazione.

Lo smistamento poi come si è già visto varia in funzione della temperatura e la composizione delle due soluzioni sature limite o coniugate (H) e (K).

Per la simmetria del diagramma comportamento ana

logo hanno le miscele di composizione compresa tra E=K ma nel caso precedente si formava la miscela solida ($\bar{\alpha}$) che poi si smistava in (α) e (β), in questo secondo caso invece si separa in cristallizzazione primaria la fase (β) che poi si smista pure in (α) e (β).

Diverso comportamento presentano le miscele di composizione intermedia al tratto D - E.

In un primo tempo si separano le soluzioni solide (α) o (β) a seconda che si è a destra o a sinistra di (C) finchè si raggiunge la temperatura (T_E).

A questo punto infatti la composizione della fase solida giunge alle condizioni di equilibrio (D) o (E) ed incomincia a separarsi anche l'altra soluzione solida la cui composizione è data dagli stessi punti (D) ed (E).

In queste condizioni saranno presenti tre fasi (liquido o le due soluzioni solide (α) e (β) per cui il sistema, dato che consideriamo la lega a pressione costante, sarà per la relazione (1) invariante e finchè una delle fasi non è scomparsa completamente, nel caso considerato sarà liquida, la temperatura rimane costante e si ha l'arresto eutectico della curva di raffreddamento.

Considerando la curva di raffreddamento avremo che nel punto (F) si inizia la solidificazione e la curva presenterà una variazione di inclinazione cioè un flesso; in (C) invece comparirà una nuova fase per cui il sistema diventa invariante e la temperatura resta costante fino al punto (E) in cui tutta la massa fusa è solidificata, poi il tratto che studia il raffreddamento della massa solida.

Le due soluzioni solide (D) ed (E) che costituiscono la composizione della massa solidificata in cristallizzazione primaria, al diminuire della temperatura si smistano lungo le curve (DH) ed (EK) e a raffreddamento ultimato si hanno le due soluzioni sature limite coniugate in una miscela eterogenea.

Per la lega fusa di composizione (C) si ha completa solidificazione a temperatura costante cioè la curva di raffreddamento non presenta il flesso come nel caso pre-

cedente.

Continuando il raffreddamento le cose vanno in modo analogo al caso precedente e la soluzione solida di composizione , (C) appena formatasi si smista nelle due soluzioni sature (D) ed (E) le cui composizioni variano fino ad assumere , come già visto , il valore delle soluzioni limite coniugate.

In tutti questi casi mediante un raffreddamento piuttosto rapido della massa solida si può portare il sistema in uno stato di non equilibrio, si possono cioè ottenere alla temperatura ambiente soluzioni solide di composizione (D) ed (E) stabili solo ad alta temperatura. 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 temperamento , che sostanzialmente consistono in un riscaldamento di varie centinaia di gradi seguito da un brusco raffreddamento , 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, contenente fasi stabili ad alta temperatura, per conferire particolari requisiti tecnici al prodotto.

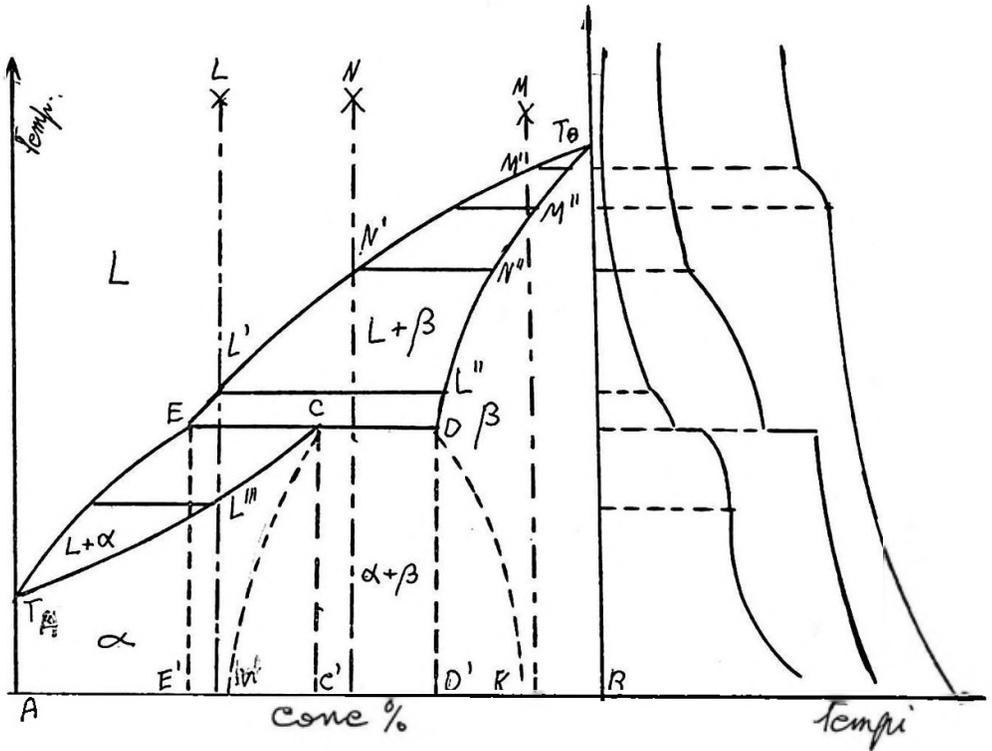
Lo scopo inverso si propongono i processi di riavvicinamento di una lega in cui a riscaldamento fa seguito un lentissimo raffreddamento in modo da raggiungere una configurazione di equilibrio stabile a bassa temperatura . Le curve dividono il diagramma in varie regioni; nella zona (I) si ha il fuso; nelle zone (II) si ha fuso più rispettiva fase solida, nelle zone (III) una soluzione solida omogenea sia essa (α) o (β) ; infine nella zona (IV) due soluzioni solide eterogenee.

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 perchè la sua composizione varia con la pressione.

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

Miscibilità parziale allo stato solido con peritectico.



Anche in questo caso si formano due soluzioni solide (α) e (β) ma con un punto di peritectico invece che di eutectico, i due componenti cioè formano soluzioni solide, nella curva di solidificazione appare un punto di trasformazione.

Il componente (A) abbassa il punto di fusione del componente (B) mentre questo innalza il punto di fusione al componente (A).

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

Le leghe di composizione percentuale compresa tra i punti H = K non danno soluzioni solide omogenee ma si smistano in due soluzioni solide eterogenee le cui concentrazioni percentuali sono date dai punti coniugati delle curve (CH) e (DK) e variano in funzione della temperatura.

La differenza dal diagramma di eutectico sta nel fatto che mentre in questo caso anche alla temperatura di fusione del componente che fonde più basso i due metalli erano completamente miscibili e diventano parzialmente miscibili allo stato solido solo a temperatura più bassa, nel caso del diagramma di peritectico il fenomeno della miscibilità parziale si manifesta a temperature superiori a quella di fusione di uno dei componenti.

Per questo motivo mentre nel caso precedente l'aggiunta di uno dei componenti abbassa sempre il punto di fusione della miscela nel caso attuale 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 con la curva di incipiente congelamento inizia la solidificazione con separazione di soluzioni solide (β) ed il processo si completa nel punto di avvenuto congelamento 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 presentare ulteriori trasformazioni; quelle a sinistra di (K) si smistano invece a basse temperature in due soluzioni saturate limite che tendono alla composizione delle soluzioni coniugate (H) e (K).

Le leghe fuse di composizione (N) intermedia tra i punti (C) e (D) separano prima lungo la $N'D$ soluzioni solide (β) ma quando la posizione del solido giunge in (D) e quella del liquido con esso in equilibrio in (E) si separano anche soluzioni solide (α).

Sono allora presenti tre fasi due solide e una fusa per cui essendo la pressione costante per la relazione (1) 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 ed a trasformazione ultimata restano due soluzioni solide (C) e (D) in miscela peritectica e per ulteriore raffreddamento si smistano lungo le curve CH e DK.

Le soluzioni di composizione (L) comprese tra (E-C) separano anche esse in primo tempo soluzioni solide (β) però quando la loro composizione giunge nel punto (D) ed il liquido con esso in equilibrio in (E); il sistema diventa invariante per la comparsa della soluzione solida (α) segue anche in questo caso una trasformazione che porta alla eliminazione di una fase.

La fase che scompare però non è quella liquida come nel caso precedente bensì sono i cristalli (β) formati in cristallizzazione primaria dando luogo così ad un sistema liquido soluzione solida (α) che completerà la solidificazione lungo la curva CT_A .

Riassumendo tutte le leghe fuse a composizione iniziale compresa nel tratto D - E separano prima cristalli (β) poi, quando la temperatura raggiunge il valore che compete all'isoterma per i punti CDE una delle fasi scompare a temperatura costante.

La trasformazione che avviene in questo caso si dice; peritectica perché scompare una fase solida secondo la

reazione (liquido + α + β ----> liquido + α) e la linea isoterma CDE si dice linea peritectica.

Per leghe a sinistra di (E) si è nel caso della miscibilità completa, si presentano però due casi: per punti a destra di (H) le soluzioni solide (α) si smistano in due soluzioni solide coniugate dando un sistema eterogeneo; mentre per punti a sinistra di (H) non avremo alcun fenomeno di smistamento ma una miscela (α) omogenea.

La trasformazione peritectica, con scomparsa di una fase solida cioè, 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 C - D ma come si è detto scomparirà una fase solida e precisamente la fase (β) per cui il sistema a trasformazione avvenuta ritorna monovariante e la temperatura riprenderà a variare con separazione della miscela (α) lungo la curva CT_A .

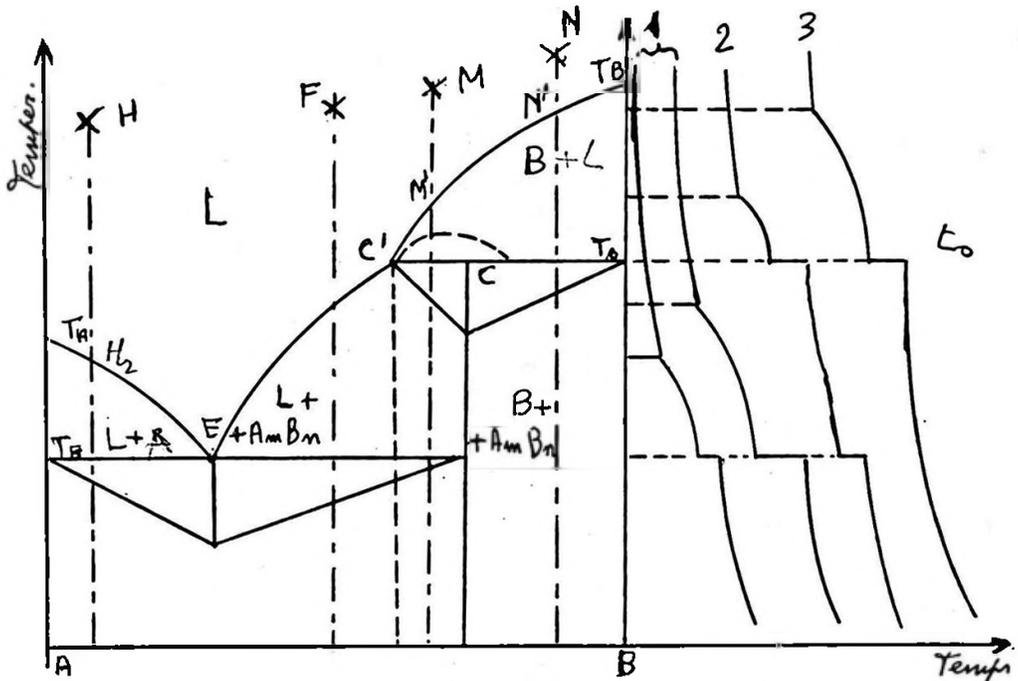
Miscibilità completa allo stato liquido ed immiscibilità allo stato solido con formazione di un composto che si compone prima di fondere.

Questo caso è dovuto al fatto che per riscaldamento ad una data temperatura T_0 il composto si scinde, e inversamente si forma da una miscela dei componenti quando nel raffreddamento la temperatura discende al di sotto del valore T_0 .

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

Continuando il raffreddamento in H_2 inizia la solidificazione con separazione di cristalli (A) mentre la composizione della lega varia lungo la curva T_AE e giunti in (E) il liquido residuo solidifica a temperatura costante dando luogo ad un eutectico ($L + A_m B_n$). per le leghe (F) di composizione intermedia ad $E-C^1_{m n}$ in prima cristallizzazione si separerà lungo la EC^1 il composto $A_m B_n$ finché

giunti in (E) tutta la massa solidificherà a temperatura costante dando l'eutectico.



Tale parte di diagramma quindi non presenta differenze sostanziali del caso normale di immiscibilità allo stato solido.

Diversamente si comportano le leghe con un contenuto di (A) maggiore di (C¹).

Considerando una miscela (M) con un contenuto medio di (A) superiore a quello del composto e raffreddandola quando si giunge in (M') cominciano a separarsi lungo la M'C' cristalli di (B) finchè giunti in (C') a T° costante, la soluzione separa cristalli del composto.

Poiché si è alla temperatura di formazione del composto risultano presenti tre fasi (composto, liquido e cri

stalli (B) formati in cristallizzazione primaria), per cui si ha la invarianza e la temperatura resta costante fino a che non è scomparsa una delle fasi. In queste condizioni scompaiono i cristalli (B) preformati che vengono trasformati dall'eccesso di (A) presente nel fuso nel composto $A_m B_n$, si ha cioè una trasformazione peritectica in quanto scompare una fase solida. A trasformazione avvenuta saranno presenti un solido, dato dal composto, ed un liquido, questo separa nuovi cristalli di $A_m B_n$ lungo la $C^1 E$ in cristallizzazione secondaria fino ad $n(E)$ dove, il liquido residuo solidifica a temperatura costante dando l'eutectico in quanto si hanno tre fasi, (fuso cristalli del composto ed eutectico).

A solidificazione completa si avrà una massa solida data dai cristalli primari del composto formati in C^1 , cristalli secondari pure di $A_m B_n$ separatisi lungo $C^1 E$ ed eutectico.

Partendo invece da una miscela (N) con un contenuto in (B) superiore a quello del composto prima si separano cristalli di (B) lungo la $N^1 C^1$, in C^1 poi si avrà la formazione del composto allo stato solido.

Si avranno perciò nel punto C^1 tre fasi (cristalli (B) preformati, composto e fuso) per cui saremo nel caso dell'invarianza e in tali condizioni è la massa fusa che solidificherà completamente a $T_0 =$ costante reagendo con parte di (B) separatosi in cristallizzazione primaria per dare composto.

Si avrà una massa solida data da cristalli di (B) e di $A_m B_n$ che si raffredderà fino a temperatura ordinaria senza subire ulteriori trasformazioni.

Il punto C^1 di invarianza per la coesistenza di tre fasi prende il nome di punto di transizione.

Riassumendo per leghe del tipo (H) ed (F) la curva di raffreddamento ha l'andamento del tipo della curva (I), il flesso corrisponde all'inizio della cristallizzazione primaria e la curva giunge così in tali condizioni fino al tratto di arresto eutectico, e poi riprende a decrescere.

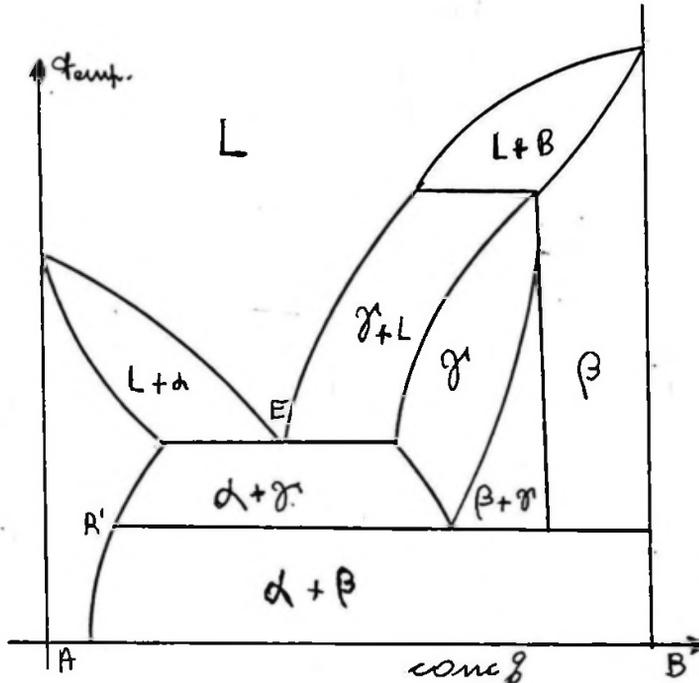
Per leghe (M) si avrà una curva del tipo (2) in cui il primo flesso corrisponde alla separazione di (B) lungo la C e M' e termina all'arresto isoteramico dovuto al punto di transizione in C¹, indi si ha di nuovo la monovarianza con separazione di A₂B₂ lungo la C'E.

In (E) si avrà l'arresto eutectico, mentre il primo arresto era peritectico.

Per le leghe del tipo (N) la curva di raffreddamento è del terzo tipo: il flesso corrisponde alla separazione di (B) in cristallizzazione primaria, il tratto orizzontale isoteramico alla trasformazione peritectica.

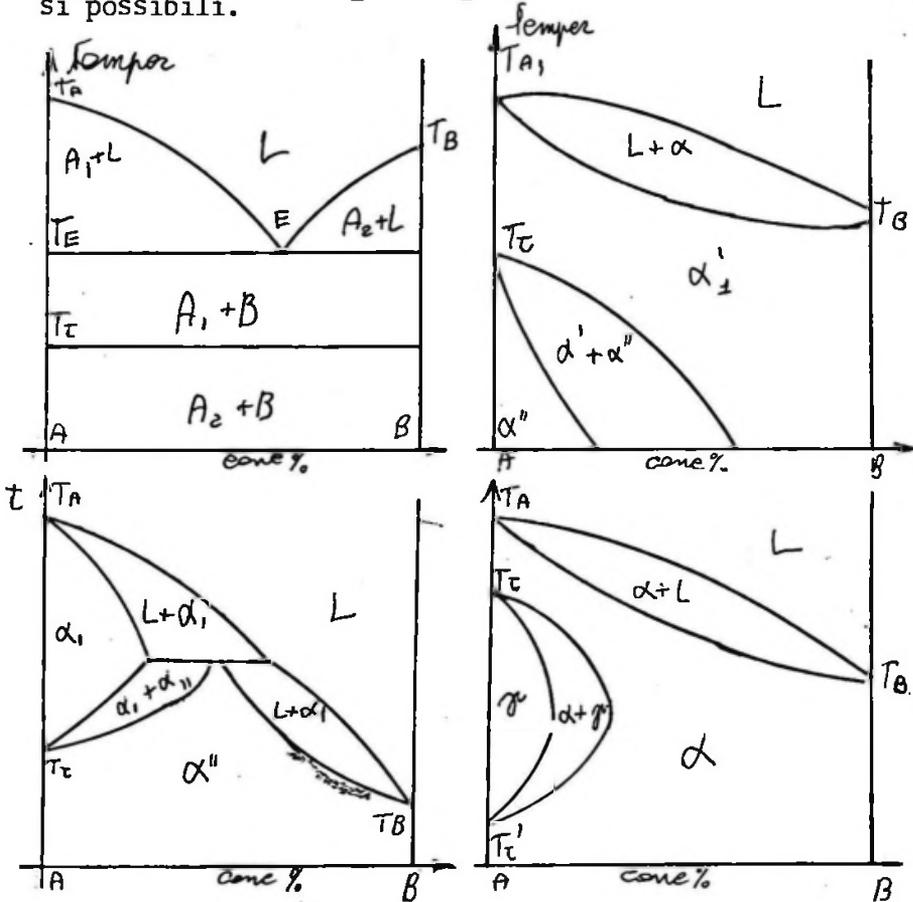
La curva prende poi un andamento decrescente normale e viene eliminato l'arresto eutectico in quanto tutto il fuso reagisce alla temperatura di trasformazione con (B) in eccesso rispetto alla composizione del composto.

Diagramma con parziale miscibilità del composto intermetallico.



Questo tipo di diagramma è dovuto come detto, ad una parziale miscibilità del composto intermetallico che dà origine alla fase j . In (E^1) si ha un punto di trasformazione allo stato solido (eutettoide) della fase (j) , (E^1) rappresenta per (j) quelle che il punto (E) di eutectico rappresenta per una fase liquida, vale a dire, (E^1) è un punto di invarianza in cui (j) incomincia a smistarsi in una miscela di cristalli (α) e (β) .

Se poi uno dei metalli presenta trasformazioni allotropiche, cioè uno dei componenti presenta un punto di trasformazione $(A_1 \text{ -- } A_2)$ si hanno i sottostanti ca si possibili.



loro composizione lungo le curve H_1F ed H_2G fino ai punti (G) ed (F) alla temperatura (T_S), a cui cessa la lacuna di parziale miscibilità.

Quando le due soluzioni sono giunte in (F) ed in (G) alla temperatura (T_S) dalla soluzione (H_2) cominciano a separarsi cristalli (B); per la presenza di tre fasi, e cioè le due soluzioni sature eterogenee (H_1) e (H_2) ed un solido, i cristalli (B), il sistema risulta invariante. A temperatura (T_S) costante compare la fase (H_2) che depone cristalli (B) lungo la curva (GF) fino a raggiungere la composizione della soluzione coniugata (H_1) (che durante tale trasformazione rimane inalterata) per formare un'unica fase liquida e ridare un sistema monovariante.

La temperatura può ora diminuire nuovamente e lungo la (FC) si depositano nuovi cristalli di (B) in cristallizzazione secondaria.

In (C) si avrà l'arresto eutectico con solidificazione di tutta la massa fusa a temperatura costante come nel caso della totale miscibilità allo stato liquido.

Questo comportamento è analogo 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 (B) puro, poi giunti in (G) il liquido si smista nelle due soluzioni coniugate (H_1) e (H_2) per cui il sistema risulta invariante.

Lungo le (GF) si separano anche in questo caso cristalli di (B) finché è scomparsa la fase (H_2) per perdita di (B).

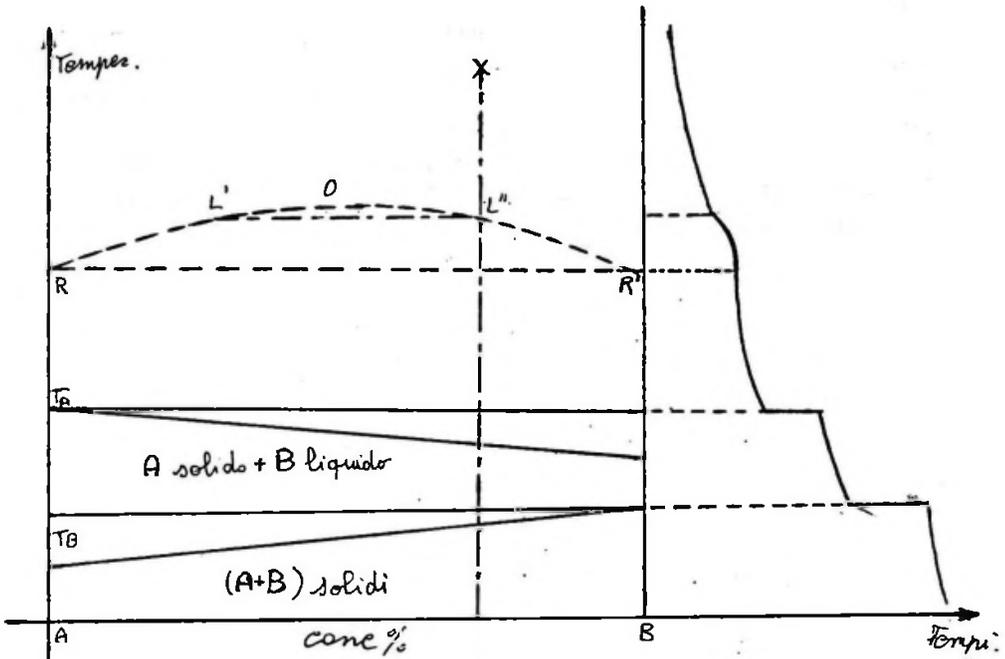
Giunti in (F) la soluzione (H_2) avrà raggiunto così per separazione di (B) la composizione della fase (H_2) si avrà così un'unica fase liquida per cui il sistema risulta monovariante e la temperatura si abbassa mentre continuano a separarsi cristalli (B) lungo la (FC) ed in (C) tutto solidificherà con miscela eutectica.

Per miscele con un contenuto di (B) inferiore a (N) si è nel caso dell'immiscibilità totale allo stato

solido e non si avranno modificazioni sostanziali. Per miscele a destra di (N) le curve di raffreddamento saranno tutte dello stesso tipo, ma con una 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 punto di flesso corrisponde invece all'inizio della solidificazione del componente (B) puro, che si separa lungo la curva (T_B G); in (G) le leghe a destra di (N) presentano analogo comportamento.

Altri tipi di diagrammi per la miscibilità parziale allo stato liquido



Quando la curva di solubilità limitata allo stato liquido è situata completamente al di sopra della temperatura di fusione del componente che fonde più alto ed incontra i due assi che danno la composizione 0% e 100% il comportamento al raffreddamento è analogo per qualsiasi miscela omogenea, per qualsiasi miscela la cui composizione è data da un punto che si trovi al di sopra della curva di smistamento.

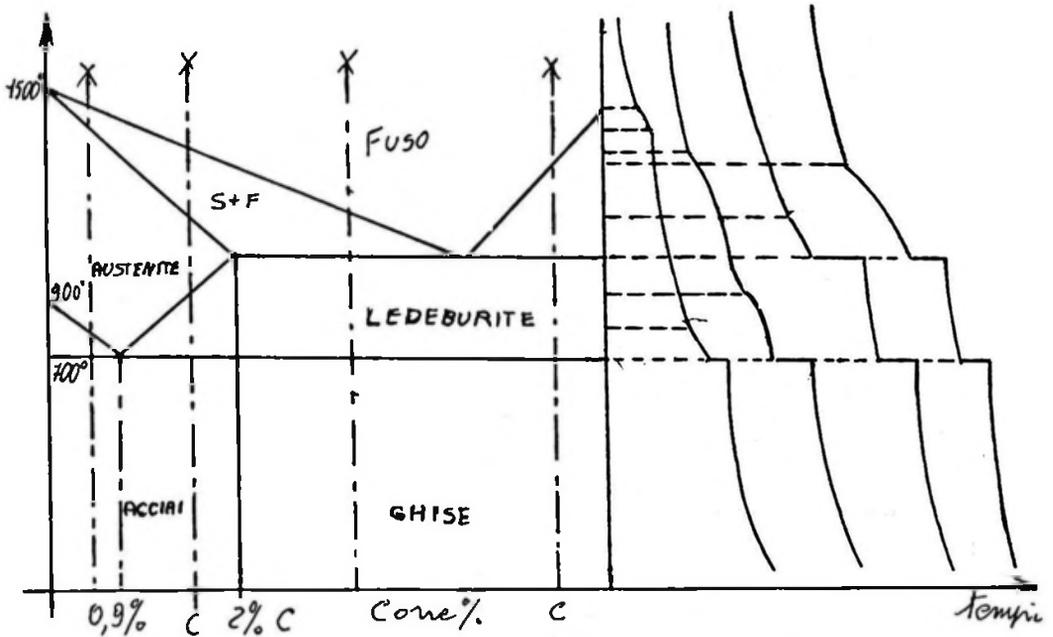
In seguito a raffreddamento una tale miscela si scinde sempre nelle due soluzioni limite coniugate, non appena si giunge alla temperatura di smistamento o di saturazione data dalla curva (ROR_1).

Continuando nel raffreddamento la composizione delle soluzioni coniugate si sposta lungo la (ROR_1) finchè giunte in (R) (R_1) raggiungano la composizione dei due componenti puri.

Per un ulteriore raffreddamento giunti alla temperatura (T_A) incomincia a solidificare (A) pure per cui il sistema diventa invariante e resta tale finchè tutto (A) è solidificato a temperatura costante.

La curva riprende poi a decrescere finchè, alla temperatura (T_B) pure (B) solidificherà tutto a temperatura costante.

Diagramma ferro-carbonio



L'eutectico eustenite cementite corrisponde a un equilibrio metastabile che è poi quello normale, il vero equilibrio stabile che si raggiunge solo con un raffreddamento eccessivamente lento o in presenza di silicio è diverso dal precedente perchè invece della cementite che è metastabile in tutte le condizioni dalle leghe più ricche in carbonio si separa la grafite per quelle meno ricche si ricade nell'altro caso, cioè soluzioni solide nessuna differenza. L'equilibrio tra grafite e soluzioni solide è a 115. più alto di quello di soluzioni solide-cementite. La composizione del sistema metastabile cementite per dare il sistema stabile grafite in condizioni ordinarie è

così lenta che la cementite è praticamente stabile.

Ferrite o ferro nella forma (α) non può contenere quantità apprezzabili di carbonio.

Grafite forma sotto cui si trova il carbonio puro nelle ghise grigie e negli acciai fortemente ricotti.

Cementite è un carburo di ferro di composizione Fe C metastabile.

Austenite soluzioni solide di carbonio nel ferro.

Mortensite ritenuta di composizione simile all'austenite si sa che è data da ferro (α) soluzioni solide soprassature di carbonio nella ferita.

Ledeburite eutectico fra cementite ed austenite satura con (1,7%C).

Perlite eutectoide tra ferite e cementite con composizione costante (0,9% C).

Aggiungendo carbonio la temperatura di solidificazione delle leghe si abbassa secondo la curva (BC) per leghe

che contengono fino al 4,2% di carbonio, e da queste masse non solidifica ferro α puro ma soluzioni solide la cui composizione è data dalla curva (BE).

Come si vede le soluzioni solide sono più povere in carbonio delle masse fuse da cui si separano così da fusi con 4,2% C si separano soluzioni solide limite di composizione 1,7% C.

In (C) a 1130° si separa l'eutectico fra soluzione solida limite (austenite) e la cementite primaria detto ledeburite.

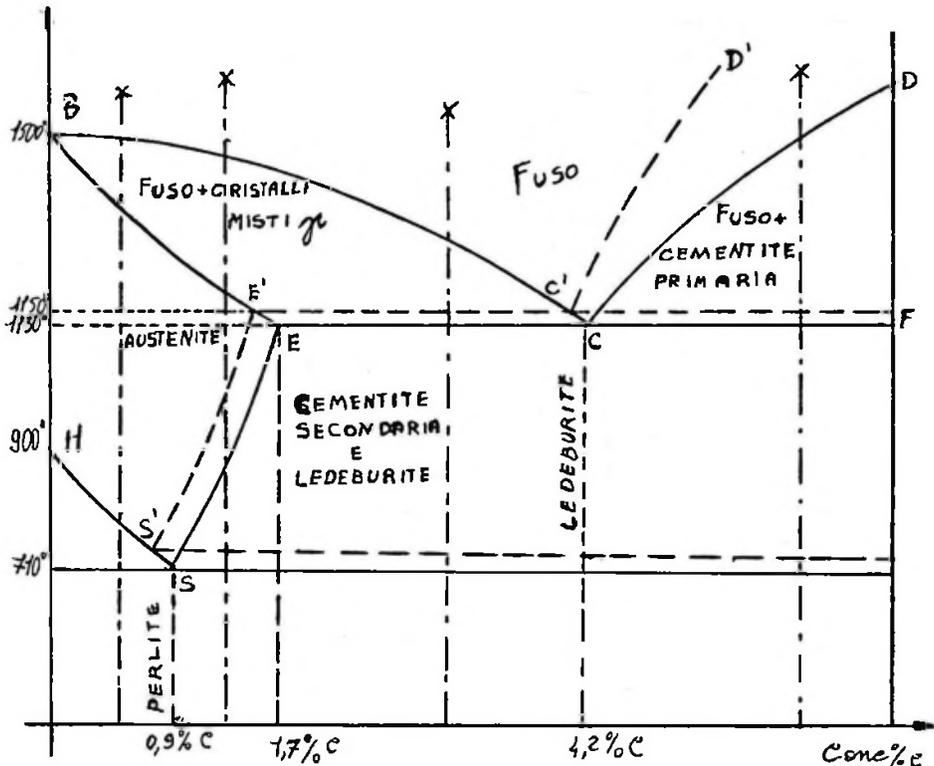
Tale eutectico si separa anche da soluzioni solide che contengono più del 1,7% di C, mentre quelle più povere sono già solide a 1130° e sono costituite esclusivamente da soluzioni solide.

Raffreddando ulteriormente al di sotto dei 1130° le soluzioni solide depositate in solidificazione primaria variano di composizione secondo la curva (ES)

mentre quello con un contenuto di carbonio inferiore allo 0,9% separano ferrite o ferro () lungo la curva (HS) arricchendosi in carbonio fino a giungere (S).

Quelle più ricche di carbonio al contrario separano cementite fino a (S) in cui si ha un eutectoide, cioè una deposizione analoga a quella di un eutectico ma tra fasi già allo stato solido, costituite da cristalli omogenei misti di ferriti e cementite detti perlite a 710° .

Questo diagramma si ha nei casi pratici ma non corrisponde ad un vero equilibrio stabile questo si raggiunge solo operando una raffreddamento estremamente lento in presenza di una forza percentuale di lillicio.



In questo caso invece della cementite metastabile in tutte dalle leghe più ricche di carbonio separa grafite mentre da leghe più povere tutto procede come prima.

Le temperature relative ai punti di eutectico e di eutectoide sono in genere un poco più alte nel caso di un lento raffreddamento.

In base a tale diagramma si spiega il fenomeno di tempra e di ricottura.

La Tempra si ottiene mediante raffreddamento brusco del solido per cui le soluzioni solide non si possono trasformare in ferrite (perlite + cementite) ma ci si pone in condizioni tali per cui la velocità di trasformazione è praticamente nulla.

Nella ricottura si porta la temperatura sui 710° a cui le soluzioni solide sono ancora instabili ma la loro velocità di scomposizione è considerevolmente elevata.

Nella ricottura moderata si forma il sistema perlitte-cementite altrimenti si ha la grafite.

Variando durata e temperatura di ricottura si ottengono acciai di diverse composizioni.

Gli acciai temprati contengono le martensiti, soluzioni solide soprassature di carbonio in ferrite, la cui composizione varia tra 0% - 1,7% - di C, infatti come per le austeniti nelle leghe ferro - carbonio si ha solo parzialmente austeniti e solo per tempre esagerate.

Acciai fortemente austenitici si formano solo in presenza di altri metalli (Ni, Cr, Mn).

Raffreddando miscele ($X < 0,9\%$) quando si raggiunge la curva (BC) si ha un flesso e inizia la separazione dei cristalli misti lungo la curva (BE), e finita la separazione si ha un altro flesso (caso della miscibilità completa).

Ciò accade anche per miscele ($T < 1,7\% C$) solo che per un ulteriore raffreddamento dalle miscele (X) si separa lungo la curva (HS) ferrite e per le miscele (T)

lungo la (ES) cementite secondaria.

Variando per entrambe la composizione nelle prime si ha un assorbimento, e nelle seconde una perdita di C fino a raggiungere una composizione fissa (S) a 710° con un contenuto in carbonio dello 0,9% dovuto all'eutectico di perlite (ferrite e cementite secondaria) per cui si ha un arresto nella curva di raffreddamento.

Per una lega (S) l'arresto è massimo, mentre per una lega (E) tale arresto scompare e figura quello dovuto all'eutectico, contemporaneamente però appare un nuovo arresto, per tutte le miscele con un contenuto superiore ad (E = 1,7%) a 710° .

Tale arresto è dovuto per le miscele tra (E-C) alla trasformazione dei cristalli misti, cementite secondaria, ledeburite formatasi a 1130° lungo la curva (EC), in cementite secondaria, perlite e ledeburite, e per miscele con un contenuto di carbonio superiore a (C) in cementite primaria e ledeburite.

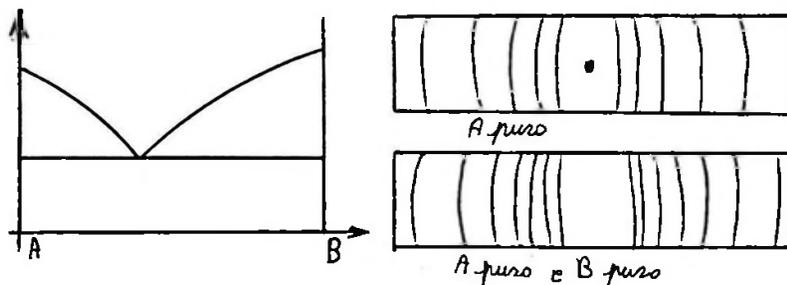
Per una miscela $1,7\% < Y < 4,2\%$ si ha prima un flesso dovuto alla separazione di cristalli γ la cui composizione varia lungo la curva (BE) in cui, come si vede le leghe solide sono più povere in carbonio delle leghe liquide di composizione data dalla curva (BC).

Dato che la solidificazione si completa a 1130° e in tali condizioni la massa fusa ha un contenuto in carbonio del 4,2% si separerà una soluzione solida limite austenite o cristalli misti γ con un contenuto pari al 1,7% di C e l'eutectico ledeburite, per cui si avrà un arresto terminato il quale raffreddando ulteriormente si giunge a 710° a cui compare il nuovo arresto.

Tale arresto sarà dovuto alle trasformazioni prima viste; per una miscela (Z) a destra di (C) nel punto di flesso si inizierà la separazione della cementite prima poi tutto procede in modo analogo ai casi precedenti e l'arresto sarà massimo per una miscela (C) per le ragioni già viste, e cioè perchè tutta la miscela solidifica con quella composizione.

Applicazione nel metodo delle polveri allo studio dei diagrammi di stato

Il metodo delle polveri si può applicare a scopo analitico qualitativo e semiquantitativo, ed è di particolare importanza nello studio dei diagrammi di stato, Considerando ad esempio il diagramma delle miscibilità completa allo stato liquido e immiscibilità allo stato solido si possono presentare questi vari casi:



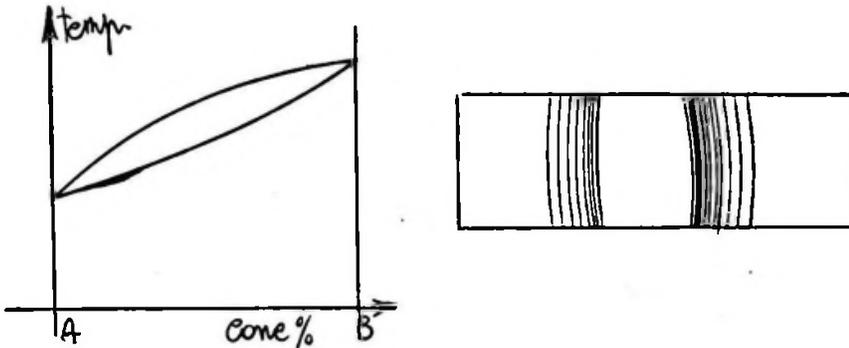
Se noi sottoponiamo all'analisi spettroscopica i componenti puri otterremo i loro fotogrammi caratteristici. Se noi consideriamo invece una miscela del 50% rispetto ad entrambi otterremo un fotogramma in cui accanto alle linee caratteristiche di un componente appaiono quelle dell'altro, dato che abbiamo scelto quantità eguali dei componenti le linee rispettive avranno in prima approssimazione la stessa intensità.

Di mano in mano che ci spostiamo da (A----->B) aumenterà l'intensità delle righe di quest'ultimo e diminuirà quella di (A).

Naturalmente per avere una valutazione della presenza di uno dei componenti occorre che questi siano presenti in quantità apprezzabili cioè oltre un limite di circa il 5%.

Esaminando il diagramma di tipo miscibilità totale

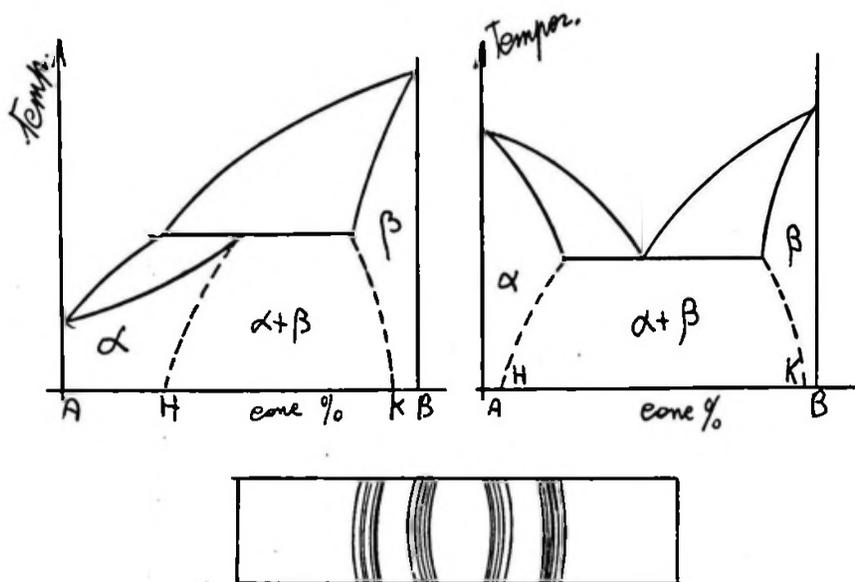
allo stato solido e liquido, avremo che per i componenti puri i fotogrammi saranno uguali a quelli del caso precedente, mentre per composizione intermedie non avremo più fotogrammi con linee distinte ed accoppiate di (A) e (B), ma queste si sovrapporranno.



Ciò è dovuto alla particolare struttura interna de due componenti nella lega che essi formano a seconda del loro rapporto.

Il fotogramma quindi per il caso specifico di una lega al 50% di ciascuna componente presenterà la sovrapposizione della riga di (A) e di (B) con formazione di bande in cui le righe variano in quanto il sistema reticolare mantiene costantemente una ben determinata struttura ma le righe sono più o meno aperte in quanto gli atomi di un tipo si vengono a sostituire con gli atomi dell'altro determinando una variazione nelle dimensioni del reticolo.

Nel caso infine dei diagrammi a parziale miscibilità allo stato solido si avrà sovrapposizione dei fotogrammi caratteristici delle soluzioni limite coniugate.



In questo caso per leghe di composizione compresa tra (A-H) e (K-B) avremo linee sovrapposte dei due componenti a modo di banda in cui l'intensità dei vari componenti varia con la quantità presente nella miscela in studio.

Invece per leghe di composizione compresa nel tratto (H-K) avremo un caso analogo a quello dell'immiscibilità totale.

Mentre però nel caso di immiscibilità totale avremo un fotogramma dato da linee, in questo che stiamo studiando ne avremo uno dato da bande.

Questo è dovuto dal fatto che nel primo fotogramma avevamo le linee caratteristiche dei due componenti le une accanto alle altre e più o meno intense a seconda della quantità presente, mentre nel secondo caso avremo quali parti da individuare mediante il fotogramma come abbiamo visto precedentemente è dato da bande.

B I B L I O G R A F I A

BELLADEN	Chimica applicata
CLASSTON	Chimica fisica
PIONTELLI	Chimica fisica

I N D I C E

Regola delle fasi o di Gibbs	Pag. 1
Curve di raffreddamento	" 3
Sistemi ad un componente (acqua)	" 8
Diagramma dello zolfo	" 10
Sistemi a due componenti	" 11
Soluzione di cloruro sodico	" 13
Completa immiscibilità allo stato solido	" 15
Problema di immiscibilità allo stato solido	" 17
Immiscibilità allo stato solido con formazione di composto che fonde senza decomporci	" 22 *
Miscibilità completa allo stato solido e liquido	" 26 *
Miscibilità completa con punti singolari	" 29
Miscibilità completa allo stato liquido e parziale allo stato solido	" 30
Curve di smistamento	" 32
Miscibilità parziale allo stato solido con eutectico	" 37 *
Miscibilità parziale allo stato solido con peritectico	" 41 *
Immiscibilità allo stato solido con formazione di composto che si decompone prima di fondere	" 44 *
Miscibilità parziale allo stato liquido e immiscibilità allo stato solido	" 49 *
Diagramma ferro-carbonio	" 53
Applicazione del metodo delle polveri allo studio dei diagrammi di stato	" 58 *

Nota: le parti particolarmente richieste sono segnate con un (*).