

DIAGRAMMI DI STATO BINARI IN FASE CONDENSATA

Siamo arrivati a definire le transizioni di fase che un composto puro cristallino può subire in fase condensata, in altre parole il passaggio di stato solido – liquido oppure solido - solido (polimorfismo). Attraverso i diagrammi di stato siamo in grado di descrivere le trasformazioni cui uno o più composti possono essere sottoposti ed il loro stato fisico. Difatti, essi ci permettono di descrivere, o meglio di rappresentare le fasi presenti all'equilibrio, la loro composizione ed i loro rapporti quantitativi in funzione della composizione globale del sistema e di alcune variabili fisiche (temperatura ed eventualmente pressione). In questo modo, abbiamo visto, è possibile conoscere o prevedere alcuni importanti aspetti del comportamento dei materiali ed in particolare di:

- Mostrare quali sono le fasi presenti al variare della composizione e della temperatura in condizioni di equilibrio, nella pratica di lento raffreddamento;
- Valutare la massima solubilità di un elemento in un altro allo stato solido ed in condizioni di equilibrio;
- Conoscere la temperatura alla quale una miscela raffreddata in condizioni di equilibrio inizia a solidificare e l'intervallo di temperatura della solidificazione;
- Conoscere la temperatura alla quale iniziano a fondere le varie fasi.

Abbiamo già introdotto i diagrammi di stato ad un componente per composti puri cristallini, con oggi cominciamo a vedere sistemi più complessi, partendo da diagrammi di stato a due componenti.

Ciò che ci permette di giustificare i fenomeni che stanno avvenendo nel sistema è la **Regola delle Fasi** o **di Gibbs** che, sulla base di considerazioni di carattere termodinamico, ci permette di studiare i diagrammi di stato ed in particolare i fenomeni che si verificano durante il raffreddamento o il riscaldamento delle miscele in esso contenute, le condizioni di equilibrio, ecc., andando a determinare il numero di gradi di libertà di un dato sistema. La **Regola delle Fasi** è espressa dalla seguente equazione:

$$V = C + N - F,$$

dove:

C = **Numero dei componenti chimici indipendenti**, ovvero il più piccolo numero di individui chimici, elementi o composti, conoscendo la cui composizione si è in grado di descrivere in maniera completa tutte le fasi presenti nel diagramma.

N = **Numero dei fattori fisici attivi**, sono le grandezze fisiche la cui variazione è in grado di influenzare gli equilibri (e quindi la composizione) delle fasi presenti, che si instaurano nel sistema in esame. In pratica si considerano come variabili fisiche temperatura e pressione; però, mentre le variazioni di temperatura hanno influenza sulle posizioni di qualunque equilibrio fisico e

chimico , la pressione è in grado di influenzare solo quegli equilibri che sono accompagnati da grosse variazioni di volume, come ad esempio il passaggio di stato liquido-vapore.

$F = \text{Numero delle fasi presenti}$. Per fase si intende un porzione omogenea di un materia, che in ogni suo punto presenta le stesse caratteristiche fisiche e chimiche, e che si differenzia da altre porzioni, da cui è separata da superfici ben definite, per diversità di microstruttura e/o composizione chimica.

$V = \text{Varianza}$, in altre parole il numero di gradi di libertà o di variabili il cui valore può essere, entro certi limiti, fissato a piacere o, se si preferisce, il numero di variabili, stabilito il valore delle quali, le condizioni del sistema risultano esattamente definite.

Le variabili sono di due tipologie: (1) variabili fisiche, temperatura e pressione, ricordando però che la pressione influenza solo quegli equilibri che sono accompagnati da grosse variazioni di volume; (2) variabili chimiche, sono rappresentative delle composizioni degli elementi che costituiscono le fasi stesse. In particolare si può dire che: *la composizione di ogni fase rappresenta tante variabili chimiche quanti sono gli elementi che costituiscono la fase stessa meno un'unità*. Quindi, se abbiamo a che fare con un sistema a due componenti in cui le fasi sono costituite da due elementi A e B, il numero di variabili chimiche portate dalla fase in esame è pari ad 1 in quanto posso fissare a mio piacere solo la composizione di uno dei due costituenti (A o B), poiché l'altra

sarà univocamente determinata come complemento a 100. Se le fasi sono formate da tre componenti (A, B e C) allora le variabili chimiche saranno 2 (A e B, A e C oppure B e C, mentre la terza è complemento a 100). Ciò vuol affermare che quando abbiamo a che fare con fasi pure, sarà zero il numero di variabili chimiche da poter fissare in quanto la fase è già univocamente determinata (ad esempio diagrammi di stato ad un solo componente).

Cominciamo ad analizzare i diagrammi a due componenti, considereremo, in base anche alle finalità del corso, solo i diagrammi di fasi condensate (Solido-Liquido). In diagrammi di questo tipo le variabili a disposizione diventano 3, composizione della fase presente, temperatura e pressione. Data la difficoltà di rappresentare un sistema a tre dimensioni, e tenendo presente che nel caso di fasi condensate, le variazioni di pressione potrebbero non essere significative, per semplicità si pone la pressione costante. Possiamo anche più semplicemente affermare che in realtà i diagrammi che si vanno a studiare sono stati determinati in sistemi aperti e a pressione atmosferica, dunque la pressione del sistema sarà sempre costante e pari ad 1 atm.

Inoltre, considereremo sempre la perfetta miscibilità in fase liquida (ossia assenza di coesistenza di due fasi liquide immiscibili), mentre in fase solida considereremo tre casi distinti: (1) completa non miscibilità, (2) parziale miscibilità, (3) perfetta miscibilità.

Come si costruisce un diagramma di stato? Conoscendo le due fasi di partenza si preparano miscele liquide a differenti composizioni che vengono raffreddate fino a temperatura ambiente, seguendo le variazioni di temperatura nel tempo, ovvero riportando delle curve di raffreddamento. Tali curve ci permettono, attraverso la variazione di pendenza dei segmenti consecutivi, di verificare e giustificare le trasformazioni che stanno avvenendo. Si eseguono dei raffreddamenti perché, partendo da un'unica fase liquida, siamo sicuri che questa sia la più omogenea possibile. È più difficile, invece, ottenere la stessa cosa da una fase solida specialmente se completamente non miscibile.

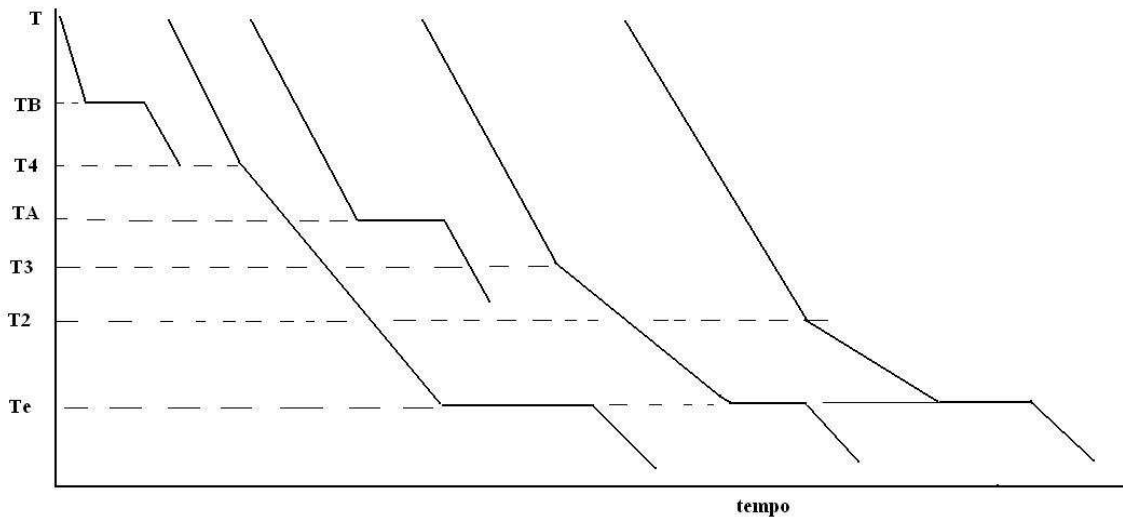
In un diagramma di stato a due componenti in ascissa viene riportata la composizione delle fasi presenti. In particolare, nel generico diagramma di stato avente come componenti A a sinistra e B a destra, il punto A sarà rappresentativo del composto A puro (100% di A), mentre il punto B sarà rappresentativo del composto puro B (100% di B). Lungo l'asse sono invece riportate tutte le composizioni delle miscele di A e B, crescenti da sinistra a destra (la composizione può essere ponderale o molare). In ordinata, o meglio lungo le due ordinate che partono dai punti A e B, viene riportata la temperatura. In particolare sull'ordinata A si riporta, come riferimento, la temperatura di fusione del composto A puro, mentre sull'ordinata B si riporta la temperatura di fusione del composto B puro.

Partiamo dalla fase liquida di alcune miscele costituite da A puro, B puro e composizione variabile al 20%, 30%, 50%, 70% di B.

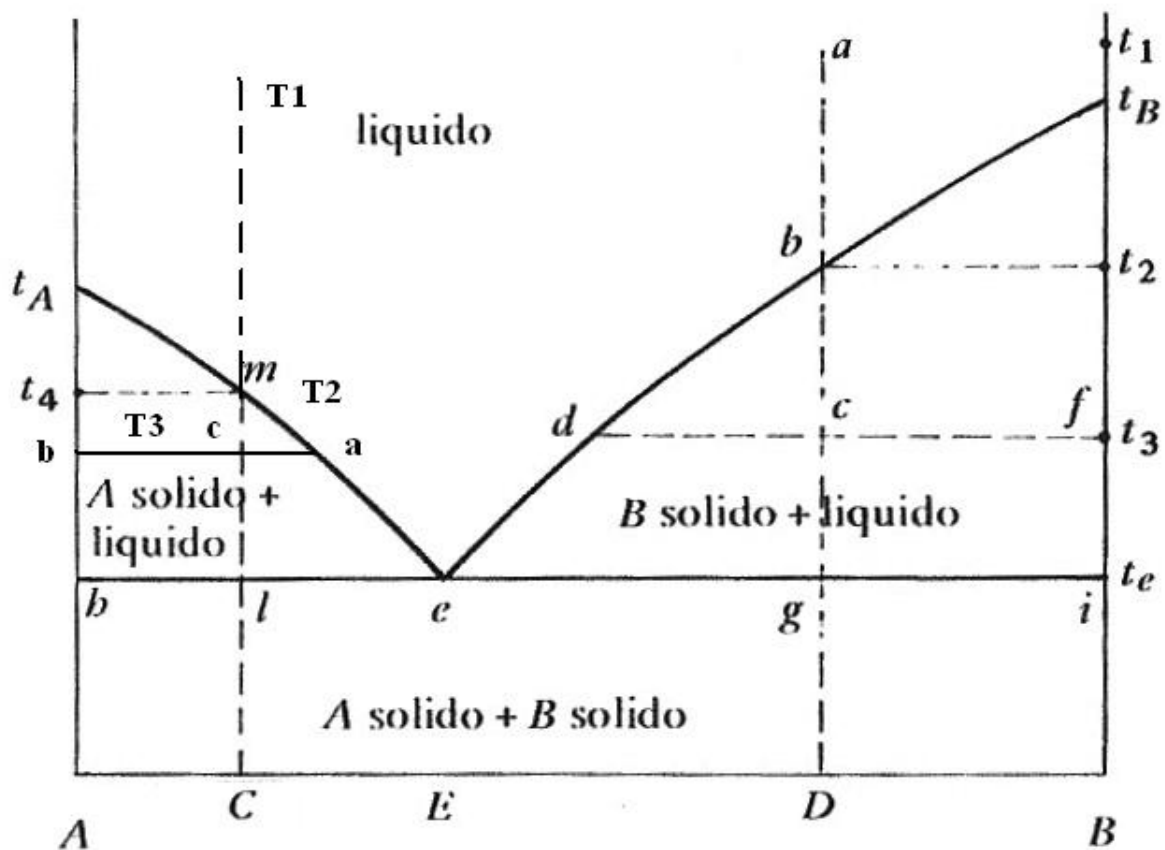
Seguiamo le trasformazioni che subiscono le varie miscele in condizione di lento raffreddamento, praticamente all'equilibrio. Per ciò che concerne le miscele al 100% di A ed al 100% di B, essendo queste fasi pure, nulla accade finché non arriviamo alle loro rispettive temperature di solidificazione, dove la temperatura si mantiene costante, arresto termico, in quanto si sta riorganizzando una fase solida pura. Ci viene quindi restituito il calore latente di solidificazione. Terminata la solidificazione la temperatura riprende a scendere. Raffreddiamo quindi la fase solida ottenuta fino a temperatura ambiente. Per le miscele al 20%, invece arrivati alla temperatura T_2 la pendenza della curva della temperatura diminuisce, quindi la temperatura decresce più lentamente nel tempo. Analizzando a livello microscopico il sistema ci rendiamo conto che è cominciata la solidificazione. Ma in questo caso si cominciano a formare cristalli del solo solido A puro mentre il liquido si sta arricchendo in B. Cioè si è instaurato un equilibrio tra la fase solida che si sta formando ed il liquido. Arrivati invece alla temperatura T_e tutto il liquido rimasto solidifica, la temperatura non varia finché non si osserva la completa scomparsa della fase liquida. Si possono quindi individuare due temperature caratteristiche del raffreddamento, una di inizio trasformazione ed una di fine. Anche per le miscele al 50% ed al 70% di B la curva di raffreddamento ha un andamento

simile. Sono, però, differenti le temperatura di inizio solidificazione (T_3 e T_4 , rispettivamente), mentre la temperatura di fine trasformazione è la stessa per tutti e due i raffreddamenti e coincide con T_e . Eseguendo il raffreddamento di altre miscele di A e B a composizione variabile, si ottengono curve di raffreddamento analoghe, tutte aventi differenti temperature di inizio trasformazione, ma la stessa temperatura di fine trasformazione. Solo la miscela al 30% in B ha una curva di raffreddamento che presente una sola temperatura di inizio e fine trasformazione di solidificazione, cioè che simula il comportamento di un solido puro. Attraverso le temperature di inizio e fine trasformazione delle varie miscele possiamo andare ad individuare nel diagramma dei punti caratteristici che ci permettono di riportare le varie zone del diagramma stesso. In particolare siamo in grado di stabilire che, per ogni composizione, le miscele si troveranno tutte allo stato liquido se la temperatura è superiore al valore della corrispondente temperatura di inizio trasformazione. Ancora nel diagramma è presente una orizzontale che individua la temperatura di fine solidificazione comune a tutte la miscele. Al di sotto di queste retta abbiamo la sola fase solida, mentre sono presenti due zone di equilibrio solido liquido indicate dalla variazione di pendenza delle curve di raffreddamento. Siamo così in grado di ricostruire tutto il diagramma binario delle due fasi A e B in esame. Per stabilire cosa sta accadendo ad ogni temperatura dei raffreddamenti possiamo applicare

la **Regola delle fasi** precedentemente enunciata, onde verificare o giustificare fisicamente le trasformazioni che stanno avvenendo.



Cominciamo ad analizzare il diagramma di stato a due componenti con **perfetta miscibilità in fase liquida e completa non miscibilità in fase solida**.



In questo tipo di diagramma tutte le miscele contenute sono caratterizzate da una temperatura di inizio fusione ed una di fine fusione. In particolare, si può subito verificare come, per tutte le miscele formate da A e B, esiste sempre la stessa temperatura di inizio fusione (se consideriamo un riscaldamento), e questa risulta essere la più piccola temperatura di inizio trasformazione. Inoltre, esiste una particolare miscela che non presenta una temperatura di inizio trasformazione ed una di fine, ma un'unica temperatura di fusione, proprio come se fosse un composto puro, il quale fonde ad una ben precisa temperatura.

La temperatura a cui avviene ciò è definita **temperatura Eutettica** ovvero la più bassa temperatura di fusione del sistema in esame, mentre il solido che subisce direttamente la fusione senza mostrare una zona di coesistenza solido – liquido, viene definita **Miscela di Composizione Eutettica**. Ancora, a questa temperatura avviene una vera e propria reazione chimica detta **Reazione Eutettica**.

Nella fase solida ottenuta o presente a temperatura ambiente saremo sempre in grado di distinguere due fasi solide ben definite ed interconnesse (diagramma è a completa non miscibilità). Una miscela così ottenuta è definita **miscela meccanica** costituita da cristalli a geometria lamellare delle due fasi distinte. Nel diagramma si possono anche individuare due zone di coesistenza solido – liquido (generalmente delimitate dalla curva del **Liquidus** e dalla curva del **Solidus**), che sono chiamate **Campi di Cristallizzazione Primaria**. Il **Campo di cristallizzazione primaria** di un composto A è un intervallo di composizioni entro il quale, se raffreddiamo una miscela liquida, il primo solido che si forma, quando si giunge alla curva del liquido, è proprio il composto A in esame.

A questo punto non resta che utilizzare il diagramma di stato in esempio, eseguendo, tramite l'aiuto della **Regola delle Fasi**, un raffreddamento di una miscela di composizione C riportata in figura. Partiamo dalla temperatura T_1 al di sopra della linea del **Liquidus**.

Applichiamo allora la regola delle fasi alla temperatura T_1 : $V=C+N-F$.

$C = 2$ due componenti chimici indipendenti A e B che sono in grado di definire tutte le fasi in esame;

$N = 1$ la sola temperatura perchè abbiamo ipotizzato di raffreddare a pressione costante di 1atm (come detto all'inizio);

$F = 1$ alla temperatura T_1 esiste la sola fase liquida.

Quindi $V = 2 + 1 - 1 = 2$; **Sistema Bivalente**, due gradi di libertà da poter fissare.

Una è la variabile fisica temperatura e l'altra è la variabile chimica di composizione di uno dei due costituenti la fase (ricordate che l'altro è univocamente determinato come complemento a 100 del primo). Ora però è stata già fissata la variabile chimica, quando ho deciso di raffreddare la miscela liquida di composizione C (20% di B ad esempio), dunque non mi rimane altro che fissare la variabile fisica temperatura, raffreddando. Notate che se vario arbitrariamente, entro certi limiti, la temperatura, il sistema è ancora univocamente determinato dalla fase liquida. Solo quando arrivo alla temperatura T_2 sulla linea del **Liquidus** le cose cambiano. Difatti a tale temperatura, incontro il **Campo di Cristallizzazione Primaria** del solido A quindi comincia a separarsi dal liquido il primo cristallo di A puro. Ho la coesistenza delle due fasi. Come varia la **Varianza**? Devo a questo punto per poter proseguire andare ad applicare nuovamente la regola delle fasi:

$C = 2$ Sempre A e B i componenti chimici indipendenti;

$N = 1$ la sola temperatura;

$F = 2$ alla fase liquida dobbiamo anche aggiungere la fase A solida pura;

$V = 2+1-2 = 1$ **Sistema Monovariante**. Ho un solo grado di libertà a disposizione (posso fissare arbitrariamente una sola variabile). Le nostre variabili sono sempre due: la temperatura e la composizione della fase liquida (la fase solida è 100% di A e quindi monocomponente non porta altre variabili). Non posso fissarle arbitrariamente, ma devo definirne una sola. L'altra sarà univocamente determinata. Perché questo? Perché siamo in condizioni di equilibrio, quindi per ogni composizione del liquido esisterà una sola temperatura a cui liquido e solido sono all'equilibrio. Viceversa per ogni temperatura esiste una sola composizione del liquido all'equilibrio con il solido. Le due variabili sono correlate dalle condizioni di equilibrio. Da ciò mi basta continuare a raffreddare (variare la temperatura) perché l'equilibrio vari adeguandosi alla sottrazione di calore. Da questo punto in poi potrò distinguere una composizione del liquido, che andrò a leggere sulla linea del **Liquidus** ed una composizione del solido, rappresentata dalla verticale ordinata di temperatura A in quanto il solido che sto ottenendo è 100% di A. la composizione C di partenza rappresenta ora solo la composizione globale di riferimento, ma non la composizione delle fasi che stiamo raffreddando.

È possibile a questo punto determinare anche le quantità relative delle due fasi presenti all'equilibrio, vale a dire ad una determinata temperatura di equilibrio, oltre a conoscere la composizione delle due fasi presenti, posso ricavarne i loro

rapporti quantitativi, applicando quella che viene definita la **regola della leva**. Questa si basa sul principio **fisico della leva** secondo cui fissati gli estremi della leva, rappresentativi delle composizioni delle due fasi all'equilibrio, ed il fulcro della leva, rappresentato dalla composizione C della miscela iniziale in raffreddamento, i segmenti della leva stessa diventano rappresentativi delle masse relative, ponderali o molare, della fase liquida e solida. Più semplicemente, la **regola della leva** afferma che la frazione in peso di una fase all'equilibrio è pari al rapporto tra la lunghezza del segmento della leva che si trova dalla parte opposta rispetto al punto rappresentativo della sua composizione e la lunghezza del segmento totale della leva, rappresentativo della massa totale di equilibrio. Vediamo graficamente ciò cosa significa. Fissiamo il nostro equilibrio alla temperatura T_3 e tracciamo il segmento che unisce le composizioni delle due fasi in equilibrio. Detta a la composizione del liquido all'equilibrio (a è il punto rappresentativo del liquido), b la composizione del solido (b è il punto rappresentativo del solido) e c il fulcro della leva (rappresentativo della miscela iniziale C) la percentuale del liquido all'equilibrio è data da $\% L = \left(\frac{\overline{bc}}{\overline{ab}} * 100 \right)$, mentre la percentuale di solido all'equilibrio è data da $\% A_{(s)} = \left(\frac{\overline{ac}}{\overline{ab}} * 100 \right)$. (La regola della leva è applicabile solo in condizioni di monovarianza, ossia quando ci troviamo all'equilibrio tra

due fasi). Continuiamo il raffreddamento in condizioni di monovarianza la composizione del liquido si sposta lungo la sua curva, mentre il solido è sempre A puro. In particolare la composizione del liquido si va arricchendo in B dato che A sta solidificando, tendendo alla composizione **Eutettica**. Giunti alla temperatura eutettica (T_E) il liquido da origine all'omonima reazione eutettica, in altre parole il liquido e solo il liquido solidifica, dando luogo ad una **miscela meccanica** formata da $A_{(s)}$ e $B_{(s)}$. La miscela meccanica ha la caratteristica particolare di avere una microstruttura di tipo lamellare in cui sono ben distinguibili cristalli di A e di B puri. La trasformazione eutettica può essere descritta come: $L \xrightarrow{\text{Raffreddamento}} A_{(s)} + B_{(s)}$.

Applichiamo in queste condizioni la regola delle fasi per poter stabilire se possiamo gestire qualche variabile a T_E :

$C = 2$; A e B che sono in grado di definire tutte le fasi presenti.

$N = 1$; la temperatura;

$F = 3$; Tre fasi distinte il liquido, A solido puro e B solido puro (vi ricordo che A e B sono completamente non miscibili in fase solida, quindi si comportano da solidi come due fasi distinte e ben delineate – vedi definizione di fase -);

$V = 2+1-3 = 0$ Sistema zerovariante.

Come vedete i termini C ed N si mantengono costanti in tutto il raffreddamento, e questo accade nella maggior parte dei casi, salvo casi particolari appunto.

Da ciò si evince che io non ho gradi di libertà, quindi variabili, a disposizione, ma il sistema evolverà spontaneamente una volta raggiunta la temperatura eutettica T_E . Fisicamente questo è interpretabile con il fatto che sta avvenendo la reazione eutettica di raffreddamento, in altre parole una solidificazione. La solidificazione è un processo esotermico. Per quanto io continui a sottrarre calore, il sistema lo restituisce come calore di solidificazione della miscela in esame. Quindi la temperatura si mantiene costante fin, quando tutto il liquido non sarà solidificato nella miscela meccanica, come avviene per i solidi puri. Scomparsa l'ultima goccia di liquido, la varianza (V) torna ad essere pari ad 1 ($C=2$, $N=1$, $F=2$ A solido e B solido) e posso, sottraendo calore, riprendere a raffreddare la miscela meccanica in esame fino a temperatura ambiente senza che altro accada almeno a livello macroscopico.

Ho a questo punto terminato il raffreddamento. Facciamo alcune considerazioni. Posso applicare la regola della leva in condizioni di zerovarianza? Evidentemente no, poiché esistono tre fasi che stanno evolvendo ad una ben precisa temperatura. Posso però applicarla un infinitesimo di temperatura prima di T_E ($T+dT$) quando la reazione non è ancora iniziata (avendo $L + A_{(s)}$), ed un infinitesimo di temperatura dopo T_E ($T-dT$) quando ormai la trasformazione eutettica è terminata ed ho soltanto la miscela meccanica di $A_{(s)}$ e $B_{(s)}$ in raffreddamento.

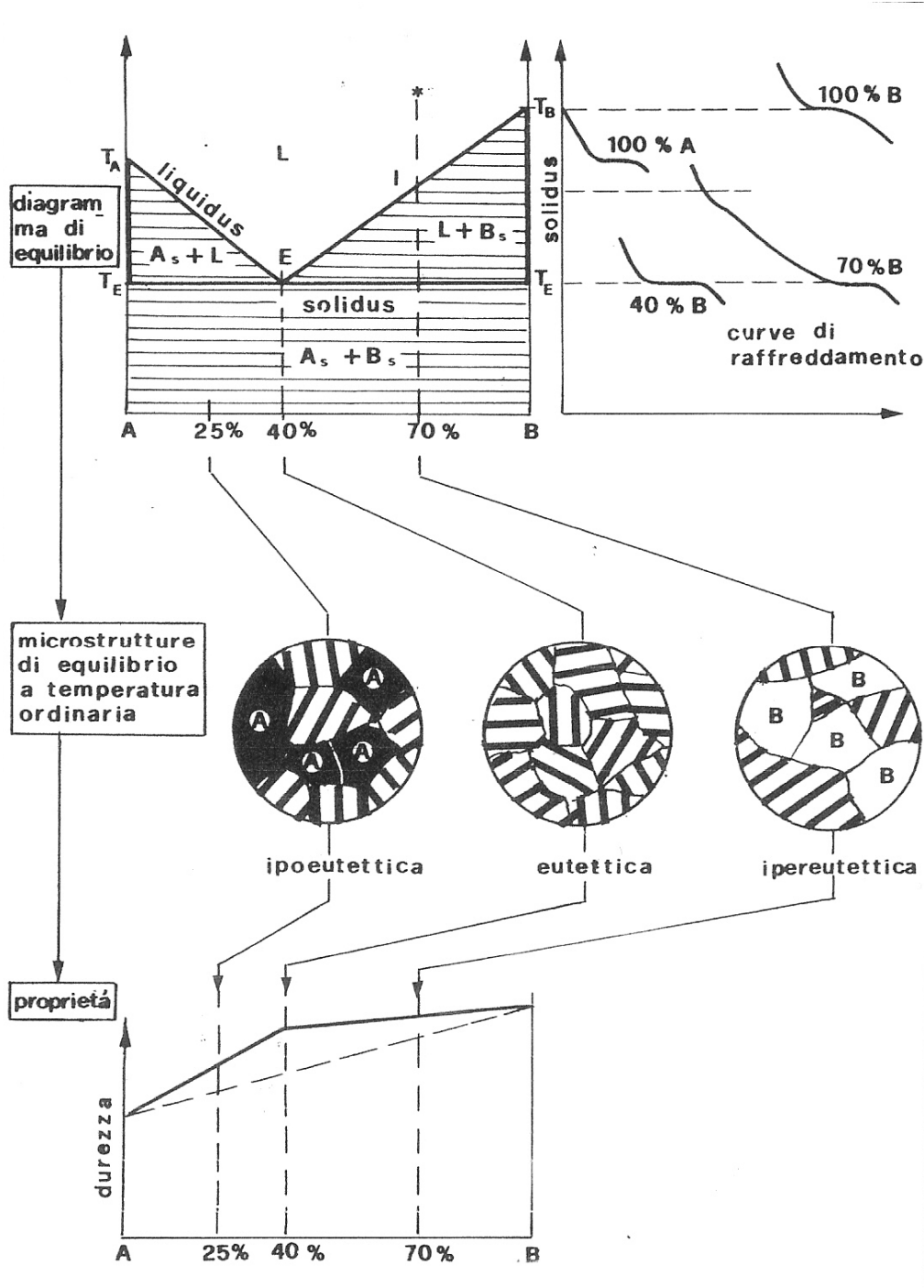
Ancora, se alla T_E reagisce solo il liquido, il solido A formatosi in precedenza che fa? Non prende parte sicuramente alla reazione, trattandosi questa di una solidificazione. Questo solido A che si ottiene prima dell'arresto eutettico prende il nome di solido **Proeutettico**, cioè un solido che si è formato prima dell'arresto termico in esame. Il solido A proeutettico differisce dal solido A che si ottiene all'eutettico solo per la morfologia microstrutturale, ma per il resto, costituisce un'unica fase con il solido A eutettico. Ciò lo si può verificare attraverso la semplice rappresentazione grafica di cosa succede ad una goccia di liquido che viene raffreddata. All'inizio alla T_2 , quando si forma il solido A **Proeutettico**, i cristalli di A crescono in maniera irregolare in quanto *“hanno tutto lo spazio a disposizione”*. Quando, invece, comincia a formarsi la miscela meccanica, i cristalli di A e B si formano contemporaneamente, rispettando i criteri di formazione delle miscele meccaniche che portano ad una struttura di tipo lamellare. Quindi i cristalli di A **Proeutettico** sono di forma più grossolana, mentre i cristalli di A **Eutettico** sono più lineari. Soltanto se stiamo raffreddando una miscela di composizione eutettica, non vedremo la formazione della fase solida proeutettica, ed il liquido si raffredderà senza che nulla accada, dal punto di vista macroscopico, sino alla T_E dove dal liquido cominceranno a separarsi i cristalli di $A_{(s)}$ e $B_{(s)}$, avviene la reazione eutettica, zerovarianza e la temperatura non varierà fino a quando l'ultima goccia di liquido non sarà solidificata. Dal punto di vista strutturale vedremo solo i cristalli lamellari della miscela

meccanica. Si possono quindi distinguere, dal punto di vista strutturale, tre strutture distinte:

- Se la composizione della miscela iniziale è $<$ della composizione eutettica, avremo una miscela meccanica ipoeutettica;
- Se la composizione della miscela iniziale è $>$ della composizione eutettica, avremo una miscela meccanica ipereutettica;
- Se la composizione della miscela iniziale è unica e corrispondente alla composizione eutettica, avremo una miscela meccanica eutettica.

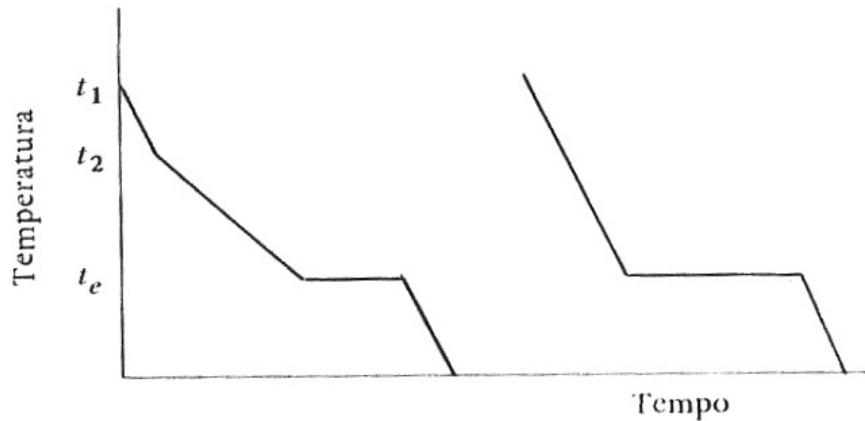
Le tre miscele avranno dunque proprietà meccaniche differenti.

Come si può vedere dalla figura.



Ultima cosa che si esegue, quando si descrivono i fenomeni che si verificano al raffreddamento di una miscela liquida in un diagramma di stato binario, e che vi verrà richiesto in sede di esame, è riportare una verisimile curva di raffreddamento. Questa rappresenta una curva, che riporta in ascissa il tempo ed

in ordinata la temperatura, dove è possibile vedere come varia la temperatura nel tempo.



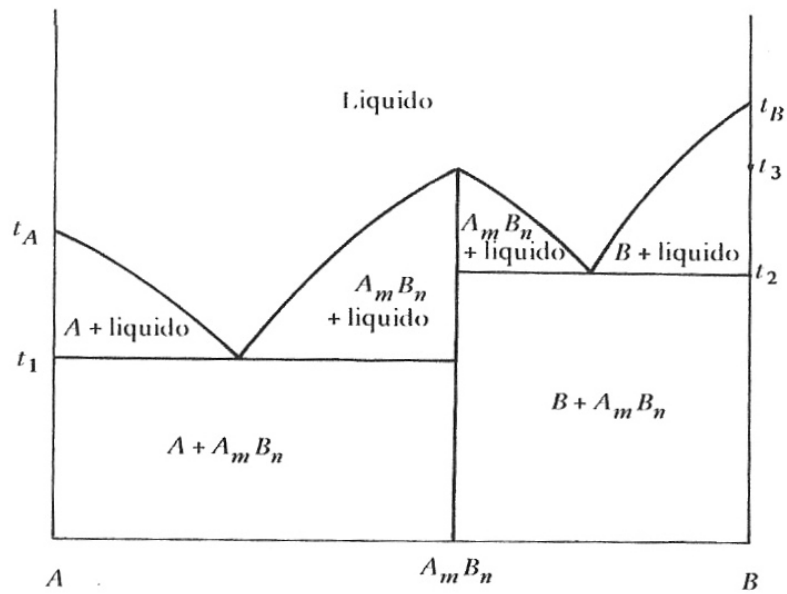
In questo diagramma è importante sottolineare la differenza di pendenza dei tratti contigui. In condizioni di varianza due abbiamo la maggiore pendenza (si sta raffreddando una sola fase che non subisce trasformazioni macroscopiche); a varianza 1 la pendenza della curva è minore (è presente una fase solida che si sta formando, restituendoci il proprio calore di solidificazione. Se io raffreddo sempre alla stessa maniera la temperatura decresce più lentamente); a varianza 0 si ottiene una orizzontale (sta avvenendo una trasformazione invariante in cui il calore che sottraggo è quello della reazione esotermica, cioè mi viene restituito dal sistema).

Restando nell'ambito della completa non miscibilità in fase solida, possiamo cominciare a complicare il sistema in esame introducendo alcuni composti intermedi. I composti intermedi sono degli aggregati, del tipo A_xB_y , formatisi

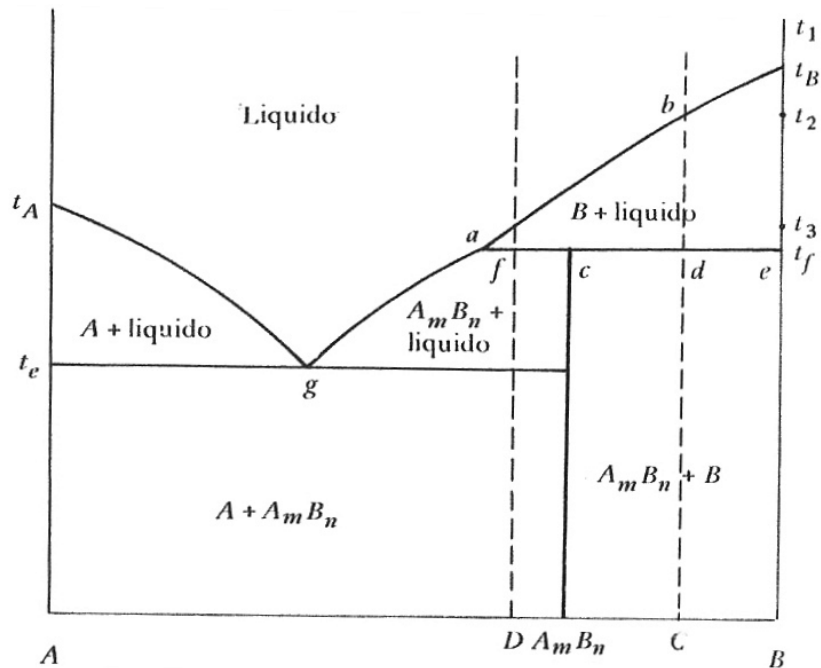
allo stato solido per miscelazione dei due costituenti principali, che devono essere considerati delle vere e proprie fasi distinte. È da notare che in questo caso il numero dei componenti chimici indipendenti non varia in quanto la composizione dei composti intermedi (A_xB_y) può essere descritta in modo completo indicando le percentuali di A e di B che lo costituiscono. È possibile, però, ricondurre i composti intermedi in due categorie principali:

- ***Composti a Fusione Congruente;***
- ***Composti a Fusione Incongruente.***

I primi, come dice anche la parola, fondono in maniera congruente, dando origine ad un liquido che ha la stessa composizione del solido di partenza. Come si vede dalla figura. Caratteristica fondamentale di questi composti è che dividono il diagramma in due parti completamente indipendenti, vale a dire le due zone del diagramma si comportano come sistemi completamente distinti, la zona del diagramma a sinistra del composto a fusione incongruente non si accorge, e dunque non è influenzata da quello che succede nella zona di destra, cosicché si può anche pensare di separare realmente le due parti del diagramma, ognuna delle quali si comporterà come il diagramma visto in precedenza, cioè caratterizzato da un arresto eutettico.



Si definisce, invece, composto intermedio a fusione incongruente, un composto che non fonde in maniera regolare, ma dando origine ad una fase liquida ed ad una fase solida di composizione differente da quella del solido di partenza. Per avere quindi la completa fusione, bisognerà continuare a riscaldare il solido ottenutosi sino alla sua completa scomparsa.



Dalla figura si evince la presenza di una nuova tipologia di arresto termico (quello che compete alla fusione incongruente), che viene definito **Arresto Peritettico** e la reazione associata, definita **Reazione Peritettica**, è la seguente:



In questo caso siamo di fronte ad una vera e propria reazione in cui si possono avere tre casi, a seconda della composizione del sistema di partenza:

- Compos. $D = B$ è il reagente limitante (una volta scomparso B , il solido A_mB_n ed il reagente in eccesso (il liquido) continuano il raffreddamento fino all'arresto eutettico, dove scompare il liquido e si forma la miscela meccanica $A_{(s)} + A_mB_{n(s)}$);
- Compos. $C = L$ è il reagente limitante (scomparso il liquido raffredda fino a temperatura ambiente la miscela meccanica di $A_mB_{n(s)}$ e $B_{(s)}$);

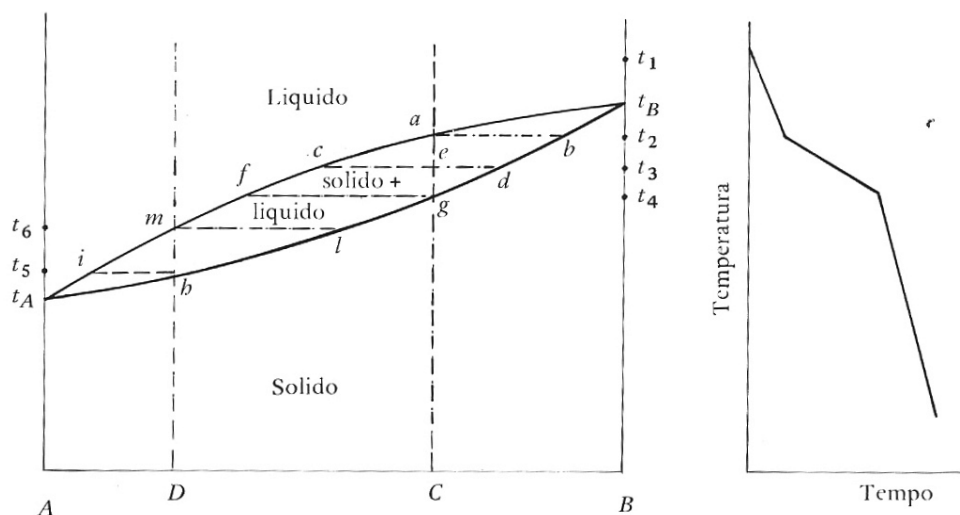
- Compos. $A_mB_n = L$ e $B_{(s)}$ sono stechiometrici e scompaiono entrambi all'arresto peritettico per dare sempre l'unico prodotto della reazione



Invece che una sostanza pura, consideriamo ora una lega formata da due metalli, chiamata *lega binaria*, che, poiché ogni elemento metallico di una lega è considerato un componente separato, è costituita da *due componenti*. Così il rame puro (Cu) è un sistema ad un componente, mentre una lega rame-nichel (Cu-Ni) è un sistema a due componenti. Qualche volta anche un composto in una lega può essere considerato un componente separato; per esempio, gli acciai al carbonio, che contengono principalmente Fe e carburo di ferro (Fe_3C), sono considerati sistemi a due componenti.

In alcuni sistemi metallici binari, i due elementi sono completamente solubili l'uno nell'altro sia allo stato liquido che a quello solido; in questi sistemi esiste solo un tipo di struttura cristallina e perciò sono chiamati sistemi isomorfi. Perché i due elementi abbiano una completa solubilità solida l'uno nell'altro, devono essere di solito soddisfatte una o più delle seguenti condizioni, formulate da Hume-Rothery¹ e conosciute come regole della solubilità allo stato solido di Hume-Rothery:

1. La struttura cristallina di ogni elemento della soluzione solida deve essere la stessa.
2. La dimensione degli atomi di ciascuno dei due elementi non deve differire per più del 15%.
3. Gli elementi non dovrebbero formare composti tra loro e pertanto non dovrebbe esserci una differenza apprezzabile di elettronegatività tra i due elementi.
4. Gli elementi dovrebbero avere la stessa valenza.



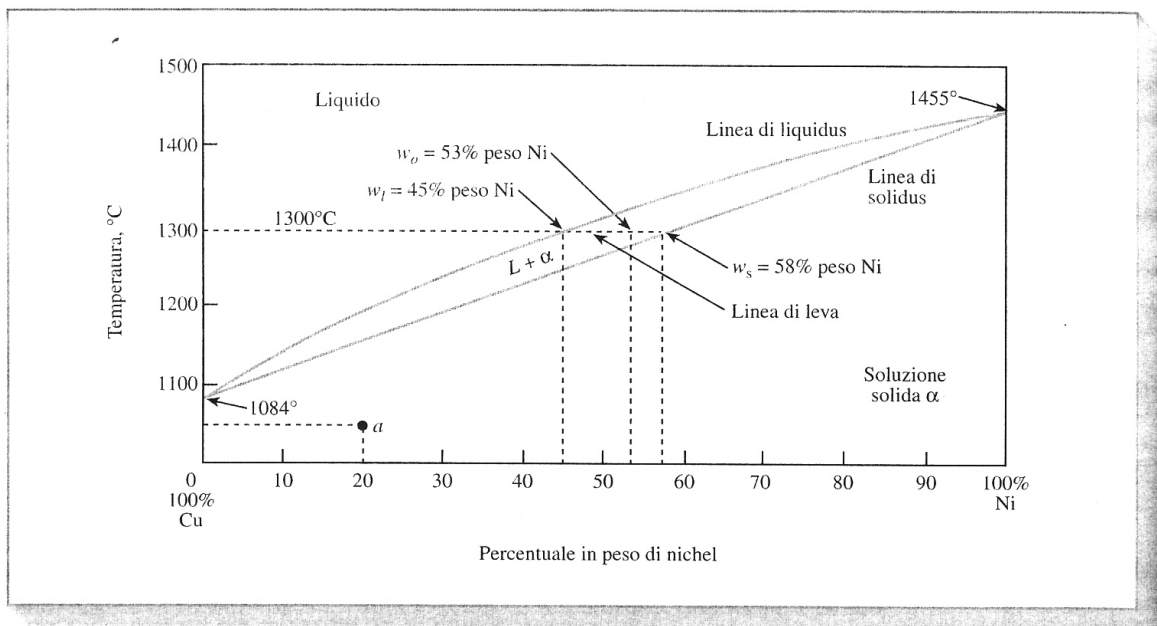


FIGURA 7.3 Diagramma di stato Cu-Ni. Il Cu e il Ni hanno completa solubilità allo stato liquido e completa solubilità allo stato solido; le soluzioni solide di Cu-Ni fondono in un intervallo di temperature invece che a una temperatura stabilita, come nel caso dei metalli puri. [Da "Metals Handbook", vol.8, 8th ed., American Society for Metals, 1973, p.294].

Le regole di Hume-Rothery non sono però sempre contemporaneamente applicabili a tutte le coppie di elementi che mostrano completa solubilità solida.

Un esempio importante di lega binaria isomorfa è il sistema Cu-Ni, mostrato in Figura 7.3, in cui si riporta la temperatura sull'asse delle ordinate e la composizione chimica percentuale (in peso) sull'asse delle ascisse. Si ricorda che il diagramma, come tutti i diagrammi di stato, è stato determinato per raffreddamento lento in condizioni di equilibrio a pressione atmosferica e non è pertanto valido per descrivere leghe che sono state raffreddate rapidamente attraverso l'intervallo di temperatura di solidificazione. L'area al di sopra della linea più alta del diagramma, detta *linea di liquidus*, corrisponde alla regione di stabilità della fase liquida, mentre l'area al di sotto della linea più bassa, o *linea di solidus*, rappresenta la regione di stabilità della fase solida; la regione tra le linee di liquidus e di solidus rappresenta una regione bifasica, dove coesistono entrambe le fasi, liquida e solida.