

Introduzione

Solidificazione: introduzione

La solidificazione è un processo che inizia con la formazione di un elevato numero di finissime particelle di solido che in seguito crescono sino al completamento della trasformazione di fase. Si osservi che:

- Se ad un sistema allo stato liquido viene sottratta energia termica, ad un certo punto la formazione della nuova fase è tale che $\Delta G < 0$ (effetto legato al volume della particella in formazione)
- La formazione di nuove superfici di separazione tra fasi, le deformazioni elastiche e plastiche conseguenti ai fenomeni di ritiro, ed altri effetti ancora portano comunque ad un aumento dell'energia libera del sistema (effetto legato alla superficie della particella in formazione).
- La crescita delle particelle solide o il loro ridiscioglimento dipendono dal raggiungimento di una dimensione critica: al di sotto di essa gli **embrioni** si ridisciolgono, al di sopra i **nuclei** possono crescere.
- La nucleazione può essere **omogenea** o **eterogenea**. Quest'ultima risulta essere termodinamicamente e cineticamente favorita.

Nucleazione omogenea

Nucleazione omogenea

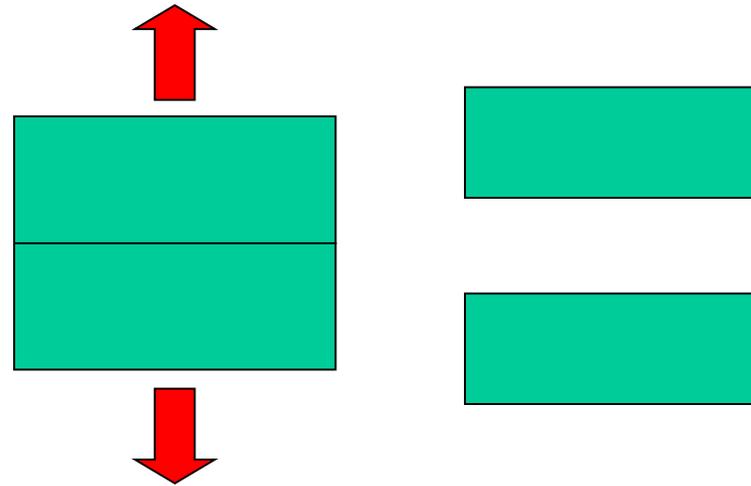
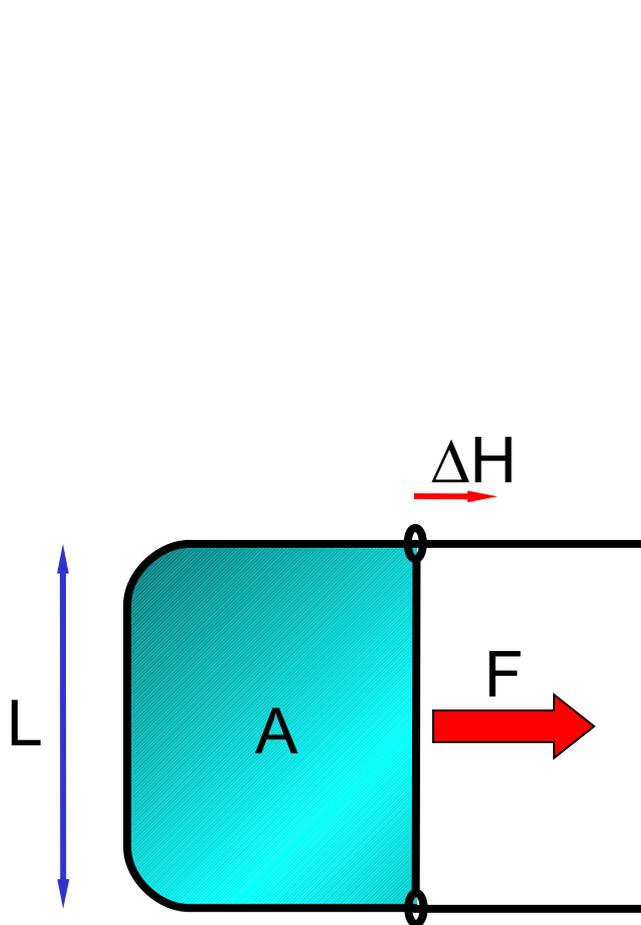
Considerando un sistema costituito da un materiale puro e monofasico allo stato liquido, si immagina di sottrarre energia termica. Ad un certo punto avviene la formazione di una nuova fase (solido); il processo avviene per stadi:

1. **Nucleazione**: formazione di particelle di solido costituite da poche centinaia di atomi. In presenza di sistemi costituiti da più sostanze e/o più fasi, tale processo viene supportato dalla presenza di moti diffusivi e convettivi.
2. **Accrescimento**: crescita dei nuclei precedentemente formati. Anche in questa fase è necessario il trasporto di materia nella vecchia e nella nuova fase.

Ciascuno dei due stadi ha una propria energia di attivazione: quella più elevata regola la velocità complessiva della trasformazione di fase. Le barriere presenti possono essere superate grazie alla presenza di sufficiente energia termica.

Solidi

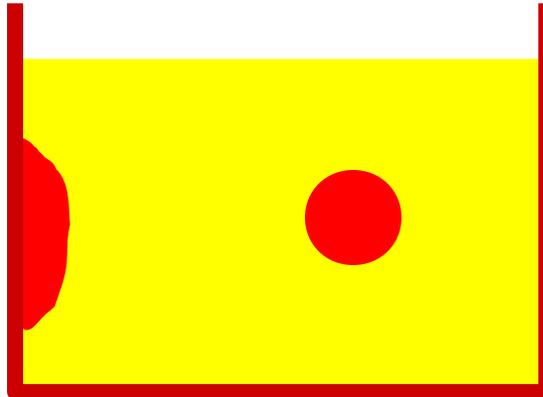
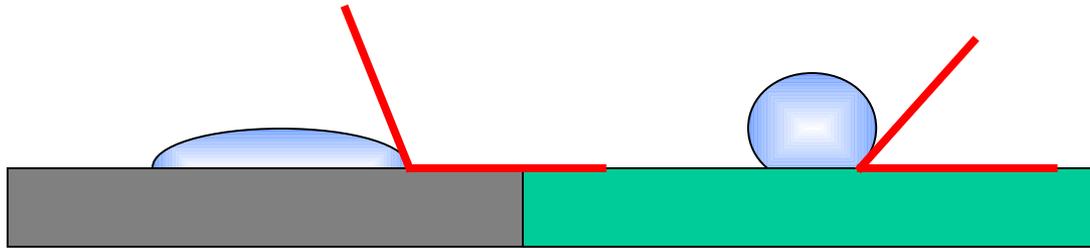
- Energia interfacciale (tensione superficiale)



$$\begin{aligned}\gamma &= (F \cdot \Delta H) / (2 \cdot \Delta A) = \\ &= (F \cdot \Delta H) / (2L \cdot \Delta H) = F / 2L\end{aligned}$$

Solidi

- Tensione superficiale: concetto ricorrente (bagnabilità, solidificazione, b.d.g., dislocazioni, ecc.).



Nucleazione omogenea

Supponiamo:

Le particelle che si formano hanno forma sferica.

Trascuriamo gli sforzi dovuti alla contrazione termica.

Se la temperatura viene abbassata sotto a quella di equilibrio (condizione in cui $\Delta G=0$), la variazione di energia libera per la formazione di un nucleo di raggio r sarà pari a:

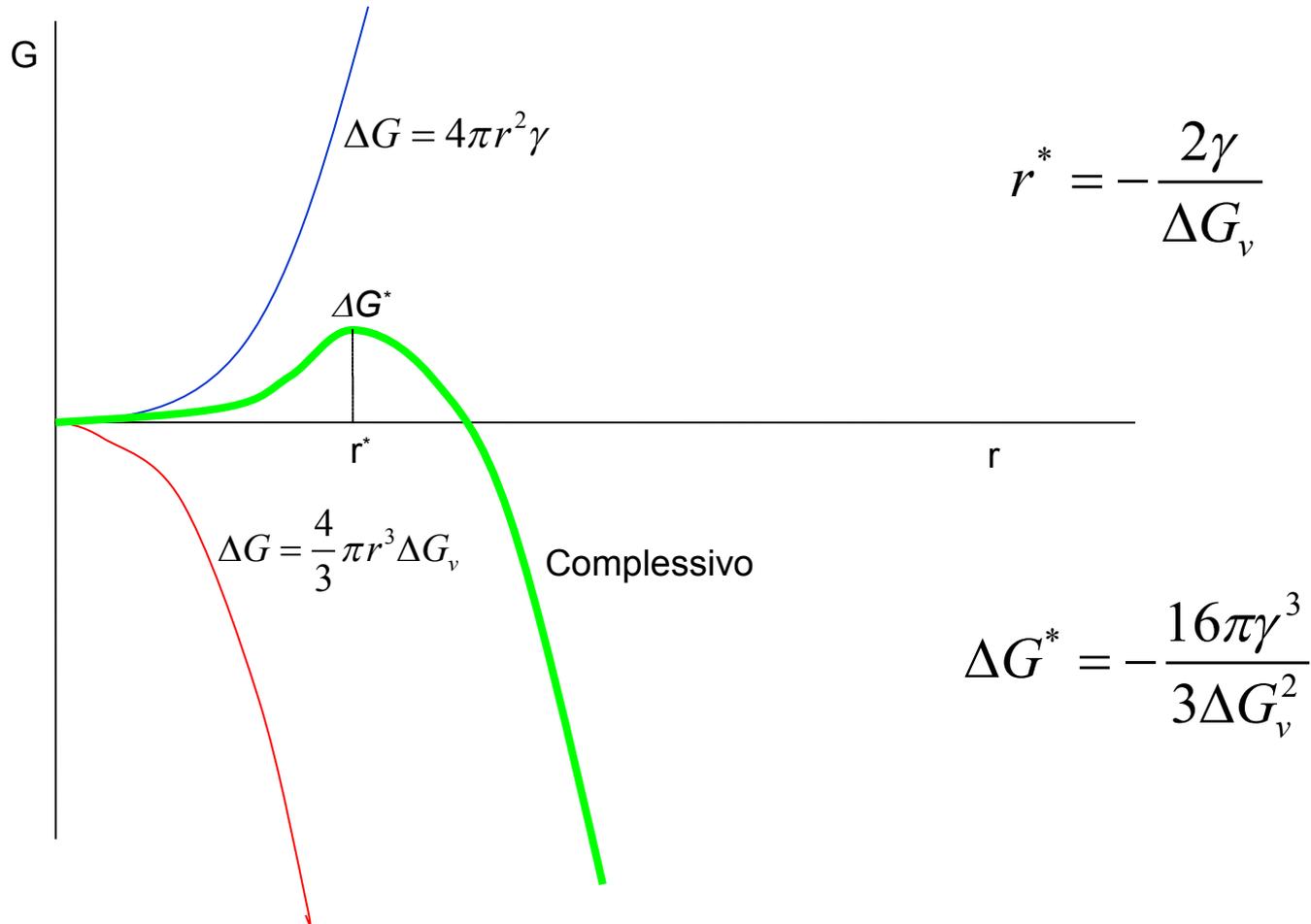
$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

dove γ è l'energia libera superficiale del sistema a ΔG_v la variazione di energia libera di solidificazione per unità di volume.

L'andamento qualitativo di ΔG al variare del raggio della particella in formazione determina la sua stabilità e di conseguenza permette di effettuare la voluta distinzione fra embrioni e nuclei.

Nucleazione omogenea

Rappresentazione grafica dell'andamento di ΔG vs. r .



Nucleazione omogenea

La velocità di nucleazione omogenea sarà determinata da:

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}$$

Alla temperatura di solidificazione sarà:

$$\Delta S_v(T_m) = \frac{\Delta H_v(T_m)}{T_m}$$

In condizioni di sottoraffreddamento o surriscaldamento, supponendo che ΔH_v e ΔS_v varino poco con la temperatura

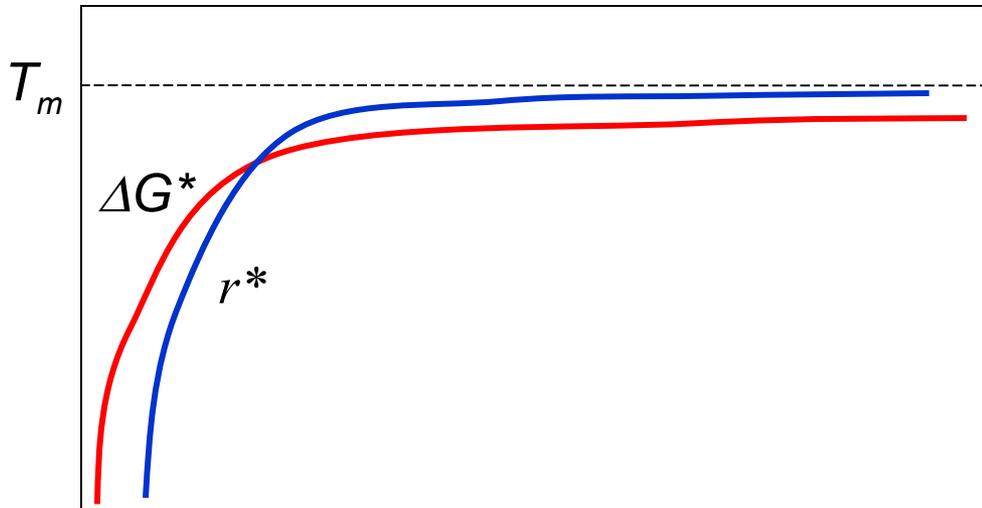
$$\Delta G_v(T) \approx \Delta H_v(T_m) - T\Delta S_v(T_m) \approx \Delta H_v(T_m) \left[1 - \frac{T}{T_m} \right]$$

Nucleazione omogenea

Supponendo che anche l'energia superficiale sia relativamente indipendente dalla temperatura, sostituendo nelle relazioni per r^* e G^* , si ottiene infine:

$$r^* = \frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_v T_m (T_m - T)}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3((\Delta H_v T_m)(T_m - T))^2}$$



Accrescimento

La nucleazione consiste nella crescita di una frazione delle particelle sino al raggiungimento del raggio critico.

Questo processo è reso possibile anche dai moti diffusivi, i quali sono favoriti dalle alte temperature. Complessivamente, la velocità di nucleazione omogenea ha un andamento qualitativamente simile a quello rappresentato nella seguente figura:

