

1. Diagramma di fase Cu-Sn

Si desidera calcolare la frazione in peso della fase liquida e la frazione in peso della frazione solida per una lega di rame con un 12% di stagno come è indicato nella *Figura 1* (si è rappresentato un esempio per una temperatura uguale a 900°C).

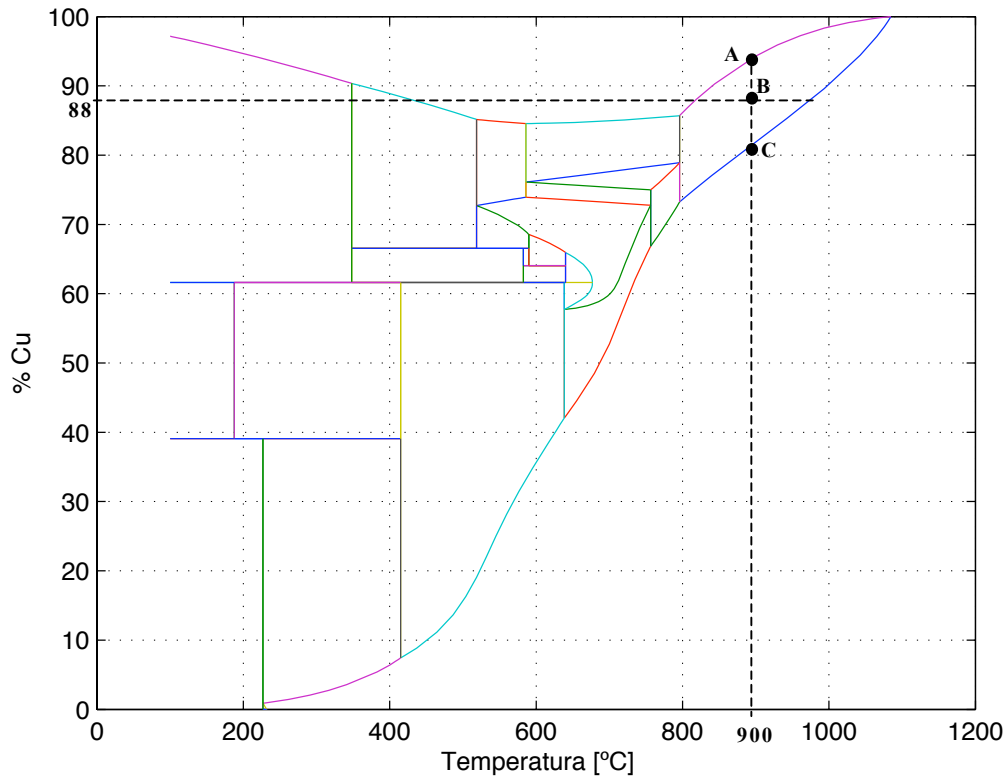


Figura 1. Diagramma di fase Cu-Sn.

Per realizzare questo scopo si utilizza la regola della leva data secondo l'equazione (1.1)

$$\begin{cases} f_l = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} = \frac{c_0 - c_s}{c_l - c_s} \\ f_s = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} = \frac{c_l - c_0}{c_l - c_s} \end{cases} \quad (1.1)$$

con $f_l + f_s = 1$ e dove:

- f_l è la frazione in peso della fase liquida
- f_s è la frazione in peso della fase solida
- c_l è la composizione della fase liquida
- c_s la composizione della fase solida
- c_0 è la composizione iniziale

Come si è detto, si desidera calcolare la percentuale di solius e liquidus che si ha per un 12% di stagno , il quale corrisponde ad un 88% di rame. Per tanto $c_0=88$.

Poi si calcolano mediante una linea di tendenza quadratica gli andamenti di c_s e c_l , i quali ci danno

$$\begin{aligned} c_l &= 7,3 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,046 T + 64 \\ c_s &= -0,00017 T^2 + 0,36 T - 98 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Il problema di queste due equazioni è che nel fare un confronto con le linee di solidus e liquidus reali compare un piccolo errore. Per questo i corrispondenti andamenti sono stati approssimati fino a quattro cifre significative e, in questo modo, si è stato in grado di ridurre l'errore avendo un'approssimazione molto buona come si osserva nella *Figura 2*. In questo caso c_s e c_l sono:

$$\begin{aligned} c_l &= 7,31 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,04648 T + 64,08 \\ c_s &= -0,000168 T^2 + 0,3649 T - 98,19 \end{aligned} \quad (1.3)$$

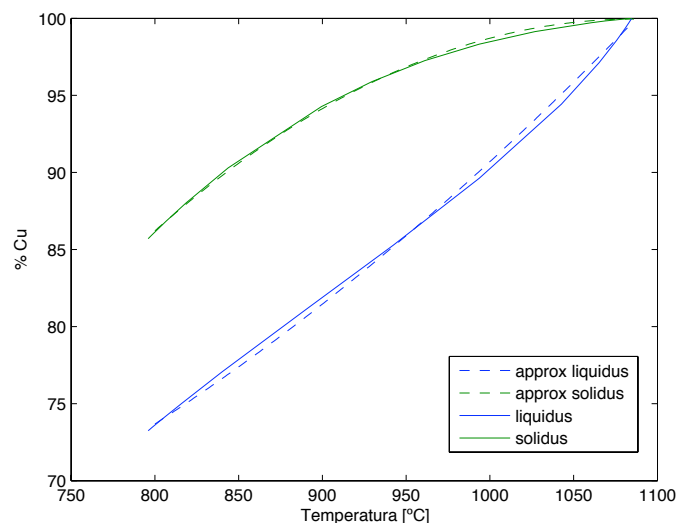


Figura 2. *Approssimazione di c_l e c_s secondo linea di tendenza di quattro cifre significative.*

Per finire si mostra l'andamento delle frazioni in peso della fase liquida e solida in funzione della temperatura per verificare che il risultato sia giusto e osservare i limiti per i quali si ha una composizione completamente solida e liquida.

In questo caso, dalla figura 3 si osserva che per una temperatura di 820°C si ha una composizione completamente solida e per una temperatura di 972°C una composizione completamente liquida. Ad una temperatura di 902,7°C si ha una composizione di 50% solidus 50% liquidus. Inoltre si può osservare che la somma delle due frazioni è sempre uguale all'unità, come viene indicato secondo la regola della leva.

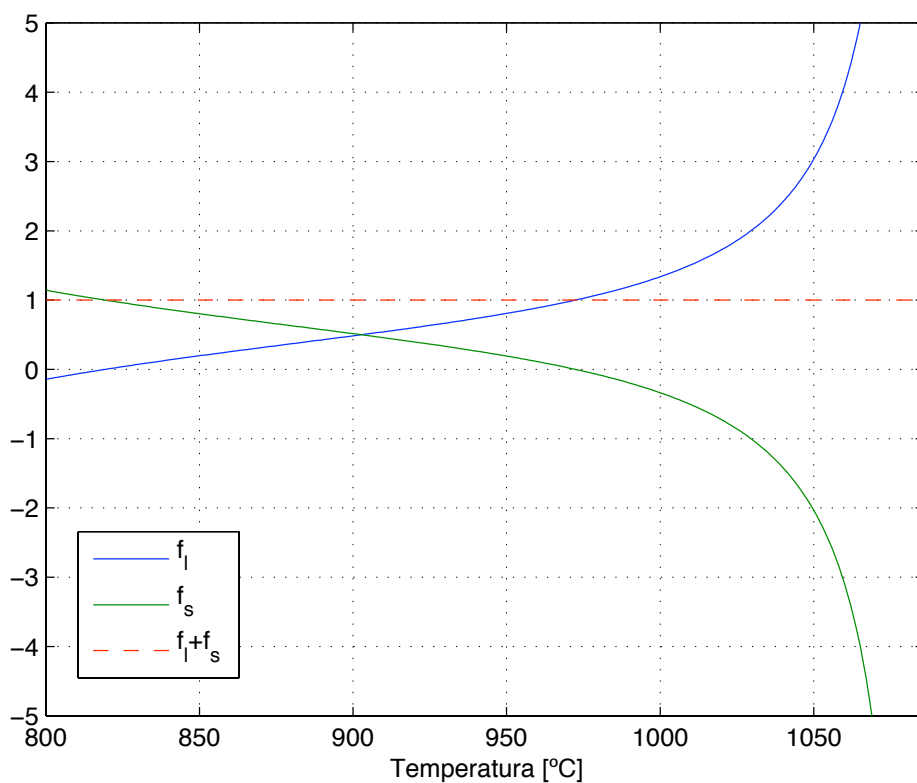


Figura 3. Andamento di f_l e f_s secondo la temperatura per una composizione in 12% di stagno.

Per realizzare una rappresentazione più reale, si è realizzata la figura 4 in cui sono stati inseriti i limiti e, in questa maniera, spariscono i valori che tendevano a più di 1 e a meno di 0 a causa delle linee di tendenze che sono state utilizzate.

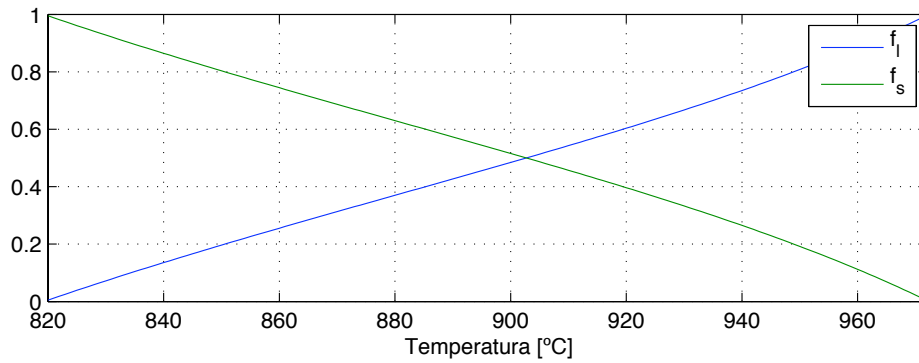


Figura 4. Andamento di f_l e f_s secondo la temperatura per una composizione in 12% di stagno.

2. Calcolo delle proprietà del materiale

2.1. Densità

2.1.1. Fase liquida

Secondo i dati ricavati mediante sperimentazione da J. Miettinen nell'articolo "Thermodynamic-kinetic simulation of solidification in binary fcc copper alloys with calculation of thermophysical properties", la densità di una lega di rame e stagno si può approssimare secondo l'equazione (2.1)

$$\rho^L = a_{Cu} + b_{Cu}T + c_{Cu}T^2 + \left(a_{Sn} + b_{Sn}T + c_{Sn}T^2 + d_{Sn}C_{Sn}^L + e_{Sn}C_{Sn}^{L^2} \right) C_{Sn}^L \quad (2.1)$$

dove:

- ρ^L = Densità della fase liquida in kg/m^3
- C_{Sn}^L = La composizione di liquido prima solidificazione in $wt\% = 12$
- T = Temperatura in $^{\circ}C$
- a, b, c, d e e = Parametri per il rame e lo stagno i cui valori sono riportati nella *Tabella 2-1*

Fase liquida					
	a	b	c	d	e
Rame (Cu)	7552,21	1,061386	-0,000668	-	-
Stagno (Sn)	2,73	0,006429	0	-1,307482	0,023920

Tabella 2-1. Valori dei parametri a, b, c, d, e dall'equazione (2.1) per il calcolo della densità in fase liquida (kg/m^3) per una lega di Rame-Stagno.

A questo punto si è in grado di calcolare la densità per la fase liquida della lega tra le temperature d'inizio e fine solidificazione del rame, cioè fra $800^{\circ}C$ e $1086^{\circ}C$.

A continuazione, nella *Figura 5* si rappresenta come varia la densità del liquido della lega in funzione della temperatura. Ovviamente, come ci si poteva aspettare, la densità diminuisce man mano che aumenta la temperatura.

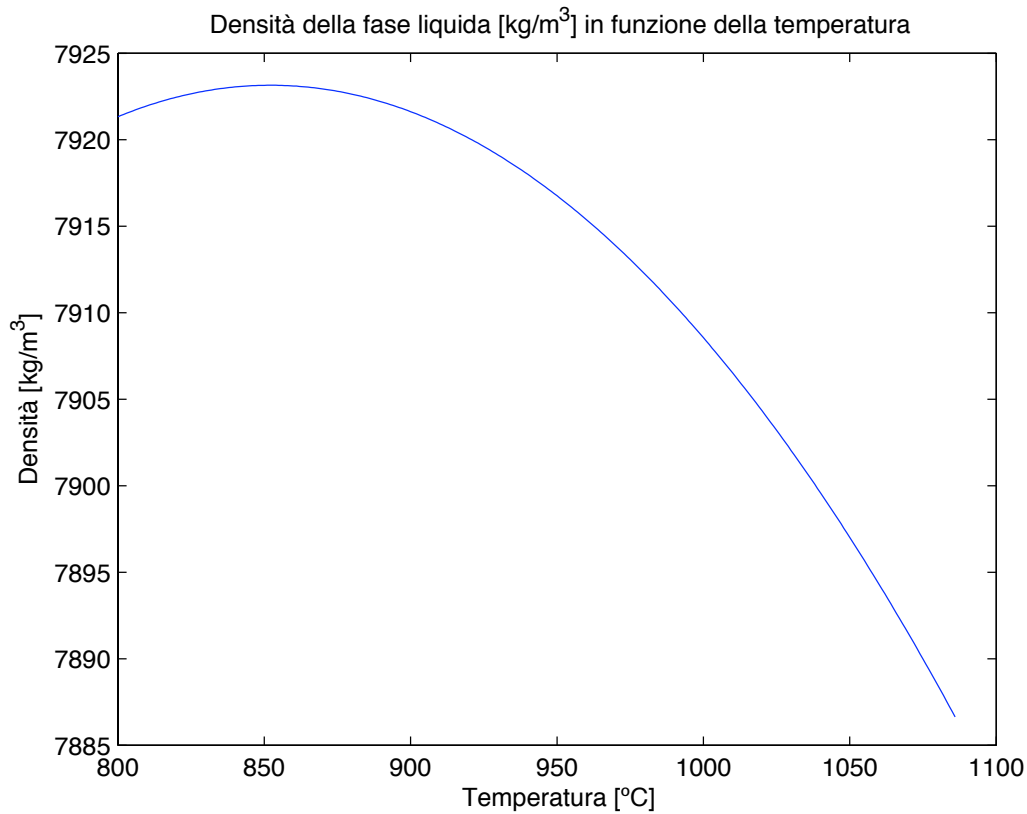


Figura 5. Andamento della densità del liquido (kg/m³) in funzione della temperatura.

2.1.2. Fase FCC

Come visto in precedenza per la fase liquida, J. Miettinen suggerisce, dopo dati ricavati sperimentalmente, l'equazione (2.2) per il calcolo della densità per una lega di rame-stagno per la fase solida

$$\rho^{FCC} = a_{Cu} + b_{Cu}T + c_{Cu}T^2 + (a_{Sn} + b_{Sn}T + c_{Sn}T^2 + d_{Sn}C_{Sn}^{FCC})C_{Sn}^{FCC} \quad (2.2)$$

dove:

- ρ^L = Densità della fase liquida in kg/m³
- C_{Sn}^{FCC} = La composizione di solido prima solidificazione in wt% =12
- T = Temperatura in °C
- a, b, c e d = Parametri per il rame e lo stagno i cui valori sono riportati in Tabella 2-2

Fase FCC				
	a	b	c	d
Rame (Cu)	8945,62	-0,460976	-0,0000614	
Stagno (Sn)	-1,46	-0,005569	0,00001	0,121010

Tabella 2-2. Valori dei parametri a, b, c, d dall'equazione (2.2) per il calcolo della densità in fase solida (kg/m^3) per una lega di Rame-Stagno.

In questo caso, il calcolo si realizza fra la temperatura d'inizio solidificazione (972°C) e i 600°C . Un'altra volta, come nel caso del liquido, si osserva nella *Figura 6* come la densità diminuisce man mano che la temperatura aumenta

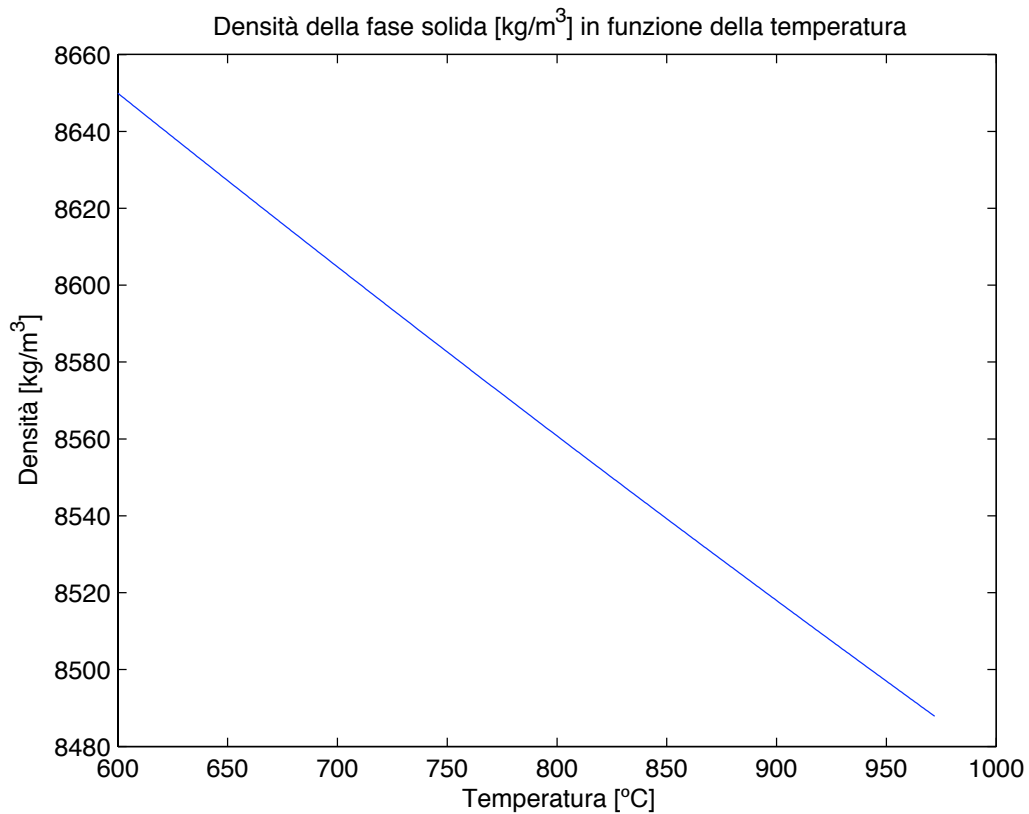


Figura 6. Andamento della densità del solido (kg/m^3) in funzione della temperatura.

2.1.3. Densità complessiva

Infine, quando sono note le densità della fase liquida come della fase solida e la frazione di liquido f_l calcolata in precedenza per la nostra lega Cu-12%Sn, si è in grado di calcolare la densità complessiva che si ha nella zona della fase L+FCC (“Mushy zone”). Essa è calcolata secondo l’equazione

$$\rho = \frac{1}{\left(\frac{f_l}{\rho^L} + \frac{1-f_l}{\rho^{FCC}} \right)} \quad (2.3)$$

La fase L+FCC si trova tra l’intervallo di temperature d’inizio e fine solidificazione. Per tanto, la densità complessiva è calcolata per questo intervallo.

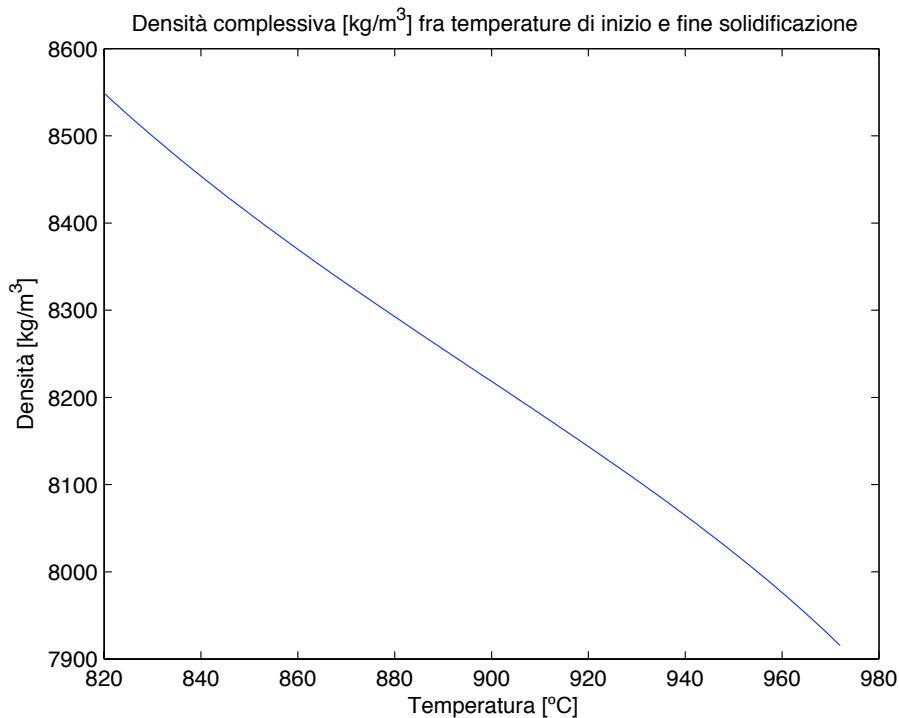


Figura 7. Densità complessiva (kg/m³) fra temperatura d’inizio solidificazione e temperatura di fine solidificazione.

Inoltre, al di sopra della temperatura d’inizio solidificazione la densità è uguale a quella della fase liquida e sotto la temperatura di fine solidificazione la densità è uguale a quella della fase solida. Per tanto, si può realizzare una rappresentazione della densità totale secondo delle fasi in funzione della temperatura (Figura 8).

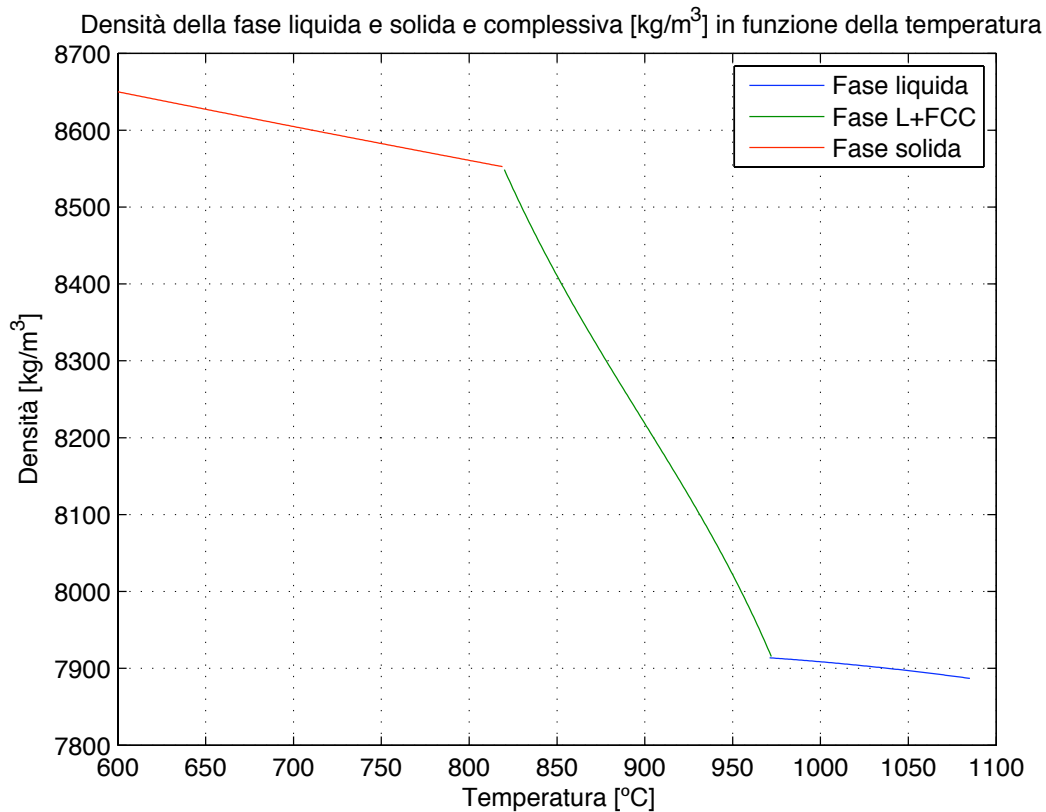


Figura 8. Andamento della densità in funzione della temperatura per la lega di Cu-12%Sn.

Per concludere, si può affermare che durante la transizione da solido a liquido ~~e dove~~ si ha una diminuzione di densità più elevata a causa del cambio di fase che si realizza e quindi all'aumento di volume che si produce. Infatti, questo aumento di volume viene prodotto per l'aumento di energia che gli atomi subiscono a causa dell'aumento di temperatura e di conseguenza la distanza fra le molecole aumenta. Questa zona corrisponde alla “mushy zone” dove si è realizzato il calcolo della densità complessiva fra le due fasi esistenti.

2.2. Conducibilità termica

La conducibilità termica è una misura dell'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore. Si definisce come il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore.

2.2.1. Fase liquida

Nonostante non ci sia molta informazione sulla conducibilità termica delle leghe di rame, grazie alla sperimentazione essa si può approssimare secondo l'equazione che suggerisce Miettinen nel suo elaborato:

$$k^L = a_{Cu} + b_{Cu}T + c_{Cu}T^2 + (a_{Sn} + b_{Sn}T + c_{Sn}T^2)C_{Sn}^L + d_{Sn}C_{Sn}^L \cdot 10^{-n_{Sn} \cdot C_{Sn}^L} \quad (2.4)$$

dove:

- k^L = Conducibilità della fase liquida in $W/K \cdot m$
- C_{Sn}^L = La composizione di liquido prima solidificazione in $wt\% = 12$
- T = Temperatura in $^{\circ}C$
- a, b, c, d e n = Parametri per il rame e lo stagno i cui valori sono riportati in *Tabella 2-3*

Fase liquida					
	a	b	c	d	n
Rame (Cu)	134,407	0,026743	0	-	-
Stagno (Sn)	-2,474	0	0	-14,779	0,004

Tabella 2-3. Valori dei parametri a, b, c, d, n dall'equazione (2.4) per il calcolo della conducibilità termica in fase liquida ($W/K \cdot m$) per una lega di Rame-Stagno.

Come nel caso della densità, la conducibilità termica in questo caso viene calcolata in funzione delle temperature d'inizio solidificazione e fine solidificazione del rame, cioè fra $800^{\circ}C$ e $1086^{\circ}C$.

Come si può osservare dalla *Figura 9* la conducibilità cresce con l'aumento di temperatura. Ciò è dovuto dal fatto che nelle leghe la conducibilità elettrica è normalmente minore che per i metalli e, per tanto, la conducibilità termica aumenta con la temperatura di una forma più o meno proporzionale.

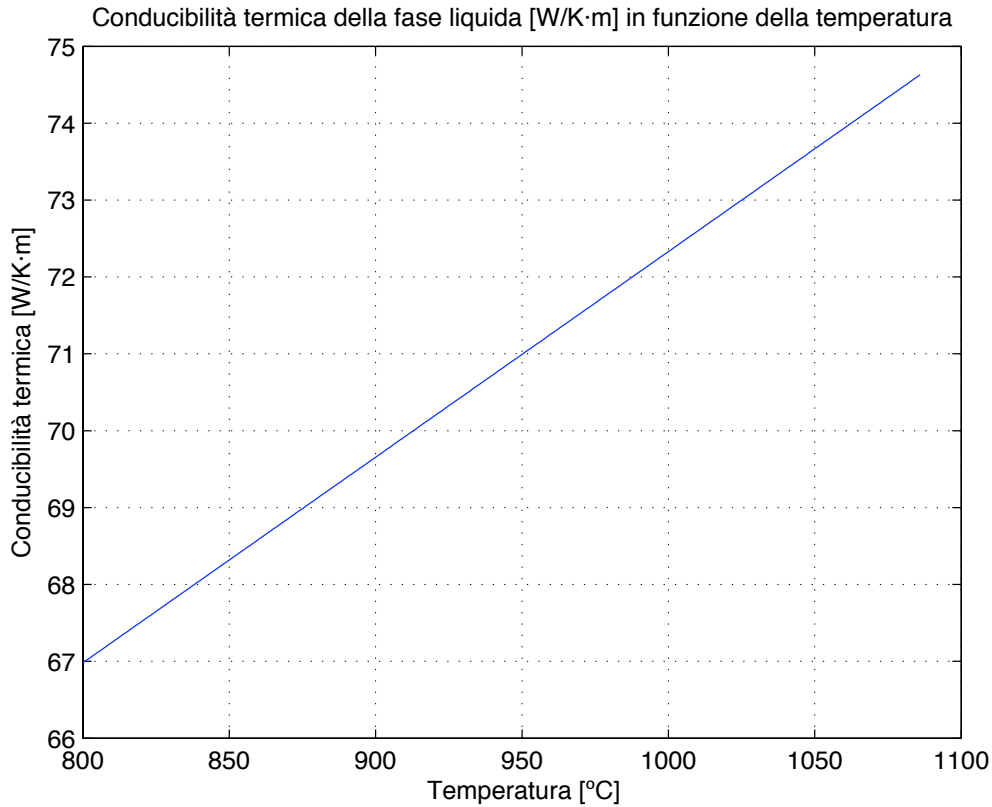


Figura 9. Andamento della conducibilità del liquido (W/K·m) in funzione della temperatura per una lega Cu-12%Sn.

2.2.2. Fase FCC

Utilizzando i dati sperimentali delle leghe di rame, la seguente funzione è stata ottimizzata per il calcolo della conducibilità termica nella fase solida:

$$k^{FCC} = a_{Cu} + b_{Cu}T + c_{Cu}T^2 + (a_{Sn} + b_{Sn}T + c_{Sn}T^2)C_{Sn}^{FCC} + (d_{Sn} + e_{Sn}T)C_{Sn}^{FCC} \cdot 10^{-n_{Sn} \cdot C_{Sn}^{FCC}} \quad (2.5)$$

dove:

- k^{FCC} = Conducibilità della fase solida in $W/K \cdot m$ per una lega di rame-stagno
- C_{Sn}^{FCC} = La composizione di solido prima solidificazione in $wt\% = 12$
- T = Temperatura in $^{\circ}C$
- a, b, c, d, e e n = Parametri per il rame e lo stagno i cui valori sono riportati in

Fase solida						
	a	b	c	d	e	n
Rame (Cu)	398,61	-0,0422062	-0,0000205	-	-	-
Stagno (Sn)	-15,61	0	0	-126,177	0,125745	0,08

Tabella 2-4. Valori dei parametri a, b, c, d, n dall'equazione (2.4) per il calcolo della conducibilità termica in fase solida (W/K·m) per una lega di Rame-Stagno.

In questo caso, il calcolo si realizza fra la temperatura d'inizio solidificazione (972°C) e i 600°C. Un'altra volta, come nel caso del liquido, si osserva nella *Figura 10* come la conducibilità aumenta man mano che la temperatura cresce.

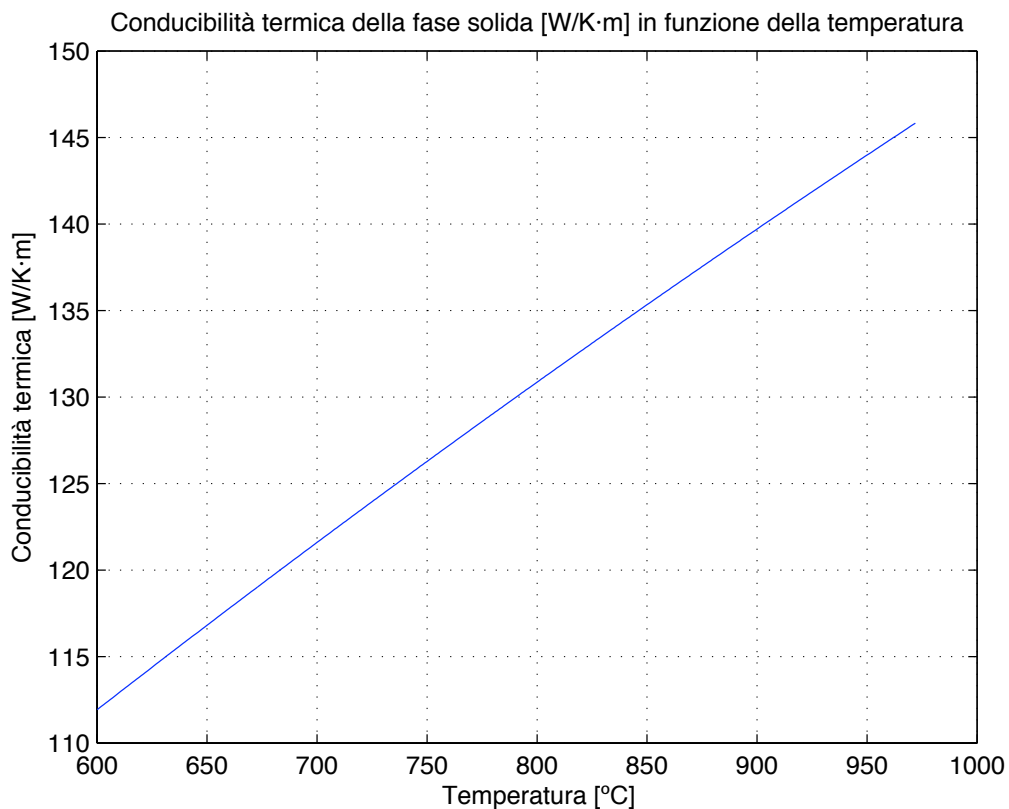


Figura 10. Andamento della conducibilità del liquido (W/K·m) in funzione dalla temperatura per una lega Cu-12%Sn.

2.2.3. Conducibilità termica complessiva

Infine, quando sono note sia le conducibilità della fase liquida come della fase solida e la frazione di liquido f_l calcolata in precedenza per la nostra lega Cu-12%Sn, si è in grado di calcolare la densità complessiva che si ha nella zona della fase L+FCC (“Mushy zone”). Essa è calcolata secondo l’equazione

$$k = (1 - f_l)k^{FCC} + A \cdot f_l \cdot k^L \quad (2.6)$$

dove A è un parametro costante che descrive l’effetto della convezione sulla conducibilità termica del liquido. In questo caso si è preso $A=1$, cioè come se non ci fosse effetto dovuto alla convezione.

La fase L+FCC si trova tra l’intervallo di temperature d’inizio e fine solidificazione. Pertanto, la densità complessiva è calcolata per questo intervallo.

Inoltre, al di sopra della temperatura d’inizio solidificazione la conducibilità termica è uguale a quella della fase liquida e sotto la temperatura di fine solidificazione la conducibilità termica è uguale a quella della fase solida. Pertanto, si può realizzare una rappresentazione della conducibilità termica totale secondo delle fasi in funzione della temperatura (Figura 11).

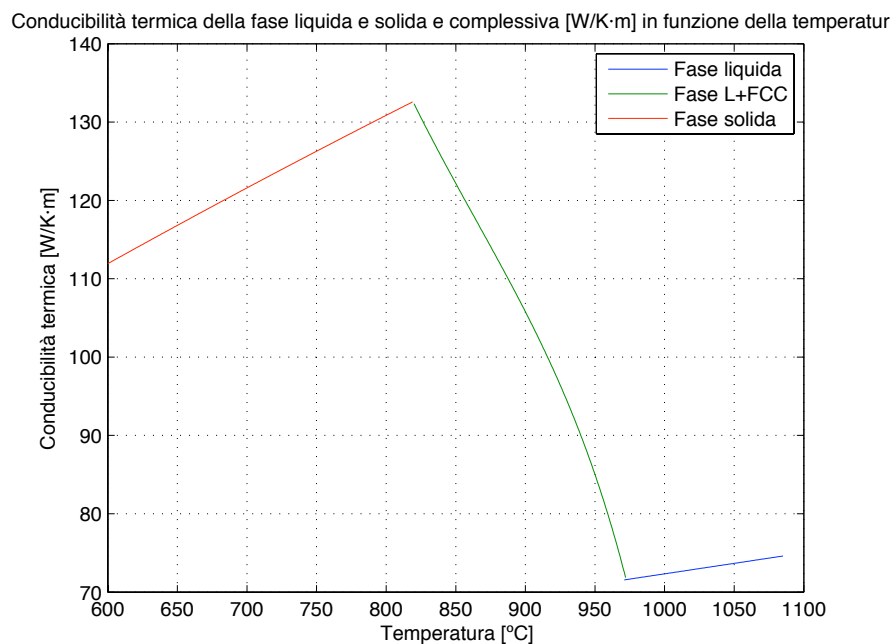


Figura 11. Andamento della densità in funzione della temperatura per la lega di Cu-12%Sn

Dalla figura 11 si osserva che la conducibilità termica invece diminuisce con l'aumentare della temperatura quando si è in presenza di un cambio di fase per una lega Cu-12%Sn.

2.3. Viscosità

2.3.1. Viscosità secondo il metodo di Miettinen

Per il calcolo della viscosità di un liquido, in metalli fusi, Sichen propose l'equazione

$$\eta = 1000 \frac{hN\rho^L}{M} \exp(\Delta G^*/RT) \quad (2.7)$$

dove:

- η = Viscosità in $Pa \cdot s$
- h = Costante di Plank = $6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$
- N = N° di Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
- ρ^L = Densità del liquido in kg/m^3
- M = Peso molare in g/mol
- ΔG^* = Energia di attivazione di Gibbs in J/mol
- R = Costante dei gas = $83145 J/mol \cdot K$
- T = Temperatura in $^{\circ}K$

La densità del liquido viene calcolata tramite l'equazione (2.1) e la massa molare secondo l'espressione

$$M = X_{Cu}^L M_{Cu} + (1 - X_{Cu}^L) M_{Sn} \quad (2.8)$$

dove i termini dell'equazione (2.8) M_{Cu} e M_{Sn} sono la massa molare del rame e dello stagno e X_{Cu}^L e X_{Sn}^L sono rispettivamente le frazioni molari del rame e dello stagno. Si procede al calcolo di questi ultimi due termini.

- $M_{Cu} = 63,54 g/mol$
- $M_{Sn} = 118,69 g/mol$

Inoltre siccome è una lega di composizione 88% di rame e 12% di stagno si ha:

- $Moli\ di\ rame = 88/63,54 = 1,385\ mol$
- $Moli\ di\ stagno = 12/118,69 = 0,101\ mol$
- $Moli\ totali = moli\ di\ rame + moli\ di\ stagno = 1,385 + 0,101 = 1,486\ mol$

Per concludere, le frazioni molari del rame e dello stagno X_{Cu}^L e X_{Sn}^L si calcolano secondo l'equazione (2.9).

$$\begin{aligned} X_{Cu}^L &= \frac{Moli\ di\ Cu}{Moli\ totali} = \frac{1,385}{1,486} = 0,932 \\ X_{Sn}^L &= \frac{Moli\ di\ Sn}{Moli\ totali} = \frac{0,101}{1,486} = 0,068 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Il termine ΔG^* dell'equazione (2.7) è l'energia d'attivazione di Gibbs e viene data secondo l'equazione

$$\Delta G^* = X_{Cu}^L \cdot \Delta G_{Cu}^* + (1 - X_{Cu}^L) \cdot \Delta G_{Sn}^* + c [X_{Cu}^L RT \ln X_{Cu}^L + X_{Sn}^L RT \ln X_{Sn}^L + G^e] \quad (2.10)$$

Nell'equazione (2.10), ΔG_{Cu}^* e ΔG_{Sn}^* sono l'energia d'attivazione di Gibbs per i componenti liquidi puri di rame e di stagno, c è un coefficiente di correzione ($c=0,5$) e G^e è l'energia di Gibbs in eccesso della fase liquida, che si calcola secondo l'espressione

$$G^e = (1 - X_{Sn}^L) X_{Sn}^L L_{Cu-Sn}^L \quad (2.11)$$

dove il parametro L_{Cu-Sn}^L che descrive l'interazione fra il rame e lo stagno è funzione della temperatura e della composizione:

$$L_{Cu-Sn}^L = (-9003 - 5,838T) + (-20100 + 3,637T)(1 - 2X_{Sn}^L) + (-10528)(1 - 2X_{Sn}^L)^2 \quad (2.12)$$

In fine, le espressioni per ΔG_{Cu}^* e ΔG_{Sn}^* sono date secondo l'equazione

$$\Delta G_i^* = a + bT \quad (2.13)$$

dove i valori di a e b sono dati nella *Tabella 2-5*.

	a	b
Rame (Cu)	22153	20,878
Stagno (Sn)	5516	25,437

Tabella 2-5. Valori dei parametri a e b per il calcolo dell'energia di attivazione di Gibbs delle componenti di un liquido puro (J/mol).

A questo punto mediante un programma scritto mediante Matlab si finalizza, calcolando e rappresentando in un grafico, l'andamento della viscosità per la fase liquida in funzione della temperatura fra la temperatura d'inizio solidificazione per una lega di composizione Cu-12%Sn (972 °C – 1245 °K) e 1184 °C (1457 °K).

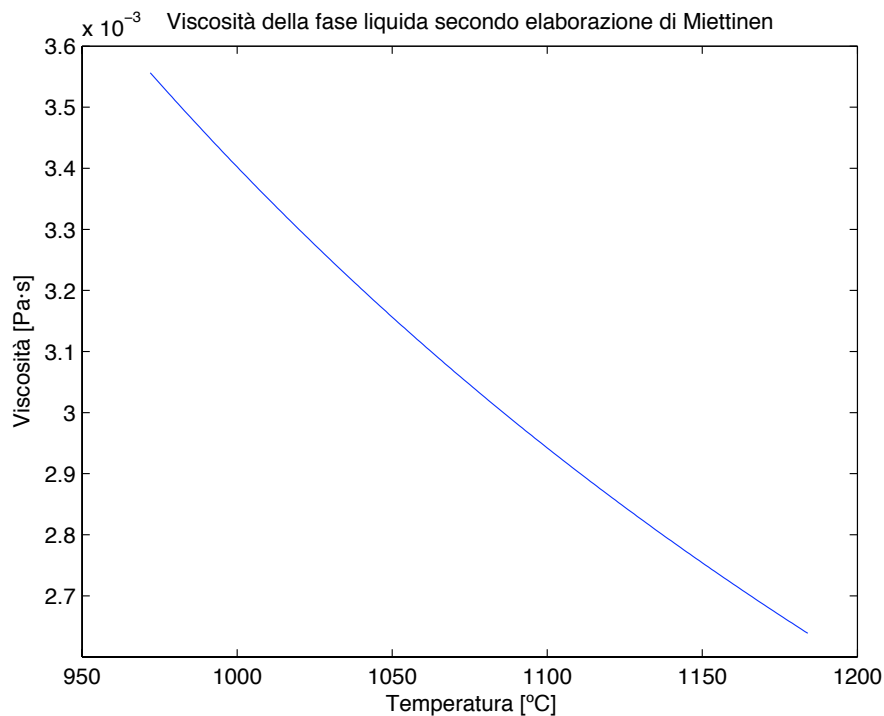


Figura 12. Andamento della viscosità della fase liquida in funzione della temperatura.

2.3.2. Viscosità secondo l'equazione di Arrhenius

La viscosità dei liquidi decresce con l'aumentare della temperatura secondo la relazione di Arrhenius:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \quad (2.14)$$

dove:

- η = viscosità dinamica in Pa·s
- A = Fattore preesponenziale in Pa·s legato al peso molecolare e al volume molare
- E_v = Energia di attivazione necessaria per iniziare il flusso tra molecole
- R = Costante dei gas = 83145 J/mol·K
- T = Temperatura in °K

Nella *Tabella 2-6* si riportano dei valori dei parametri A e E_v per diverse leghe composte da rame e stagno.

Leghe	A (mPa·s)	E_v (J/mol)
Cu	1.769	10833.716
Cu-10%Sn	1.219	14116.791
Cu-25%Sn	0.874	17080.791
Cu-30.6%Sn	1.187	13373.797
Cu-38%Sn	0.988	14515.808
Cu-58.6%Sn	1.436	6890.216
Cu-92.4%Sn	1.086	3953.840
Cu-99.3%Sn	0.979	2962.997
Sn	0.842	3488.827

Tabella 2-6. Parametri numerici A e E_v per diverse leghe composte da rame e stagno.

Dato che nel nostro caso ci interessa sapere i valori corrispondenti a una lega di Cu-12%Sn, e i valori corrispondenti non si mostrano nella tabella, si realizza una interpolazione polinomiale con i valori a disposizione. (*Figura 13*)

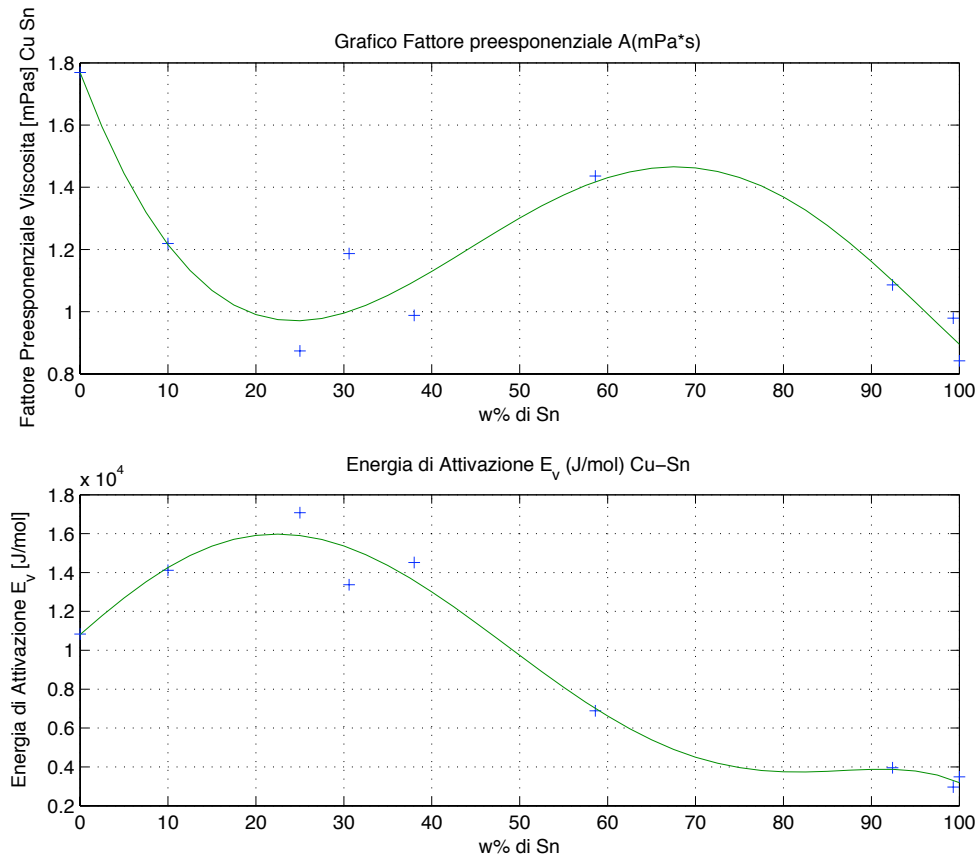


Figura 13. Andamento dei parametri A e E_v in funzione della percentuale di stagno.

Dalla figura si ricava che i valori del fattore preesponenziale A e l'energia di attivazione E_v per una lega di Cu-12%Sn sono:

- $A=1,15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- $E_v=1,475 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$

In questo modo si è in grado di calcolare la viscosità dinamica della fase liquida secondo l'equazione (2.14) fra la temperatura d'inizio solidificazione per una lega di composizione Cu-12%Sn (972 °C – 1245 °K) e 1184 °C (1457 °K).

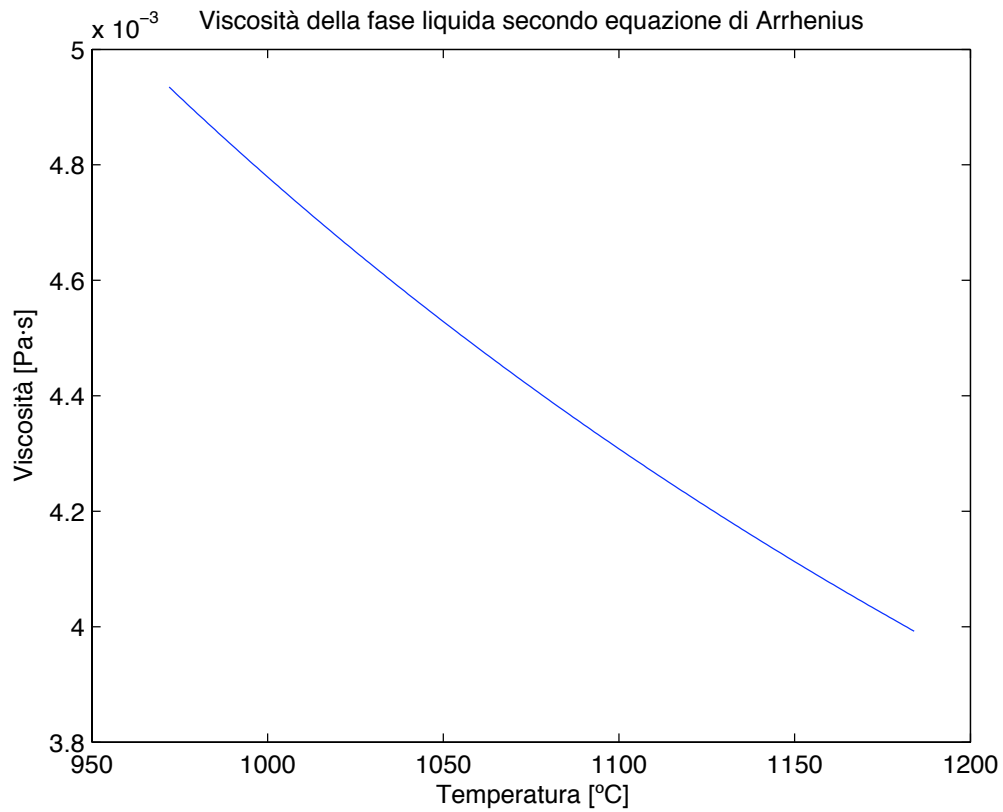


Figura 14. Andamento della viscosità della fase liquida in funzione della temperatura.

Dalla *Figura 14* si osserva come con l'aumentare della temperatura la fase liquida diminuisce la sua viscosità.